

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL CARON

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

INGÉNIEUR E.N.S.I.C.

ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C.N.R.S.

1^{re} THÈSE

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE AUX TRÈS BASSES TEMPÉRATURES
DES MÉTAUX DE TRÈS HAUTE PURETÉ
ET APPLICATION AUX PHÉNOMÈNES DE RECRISTALLISATION

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

EXPOSÉ SUR LES TRAVAUX EXPÉRIMENTAUX ET THÉORIQUES RÉCENTS
SUR LA CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE DES MÉTAUX

Soutenues le 31 mai 1955, devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. G. CHAUDRON	Président.
		P. JACQUINOT	Examineurs.
		J. BENARD	

[1956]

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL CARON

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
INGÉNIEUR E.N.S.I.C.
ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C.N.R.S.

1^{re} THÈSE

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE AUX TRÈS BASSES TEMPÉRATURES
DES MÉTAUX DE TRÈS HAUTE PURETÉ
ET APPLICATION AUX PHÉNOMÈNES DE RECRISTALLISATION

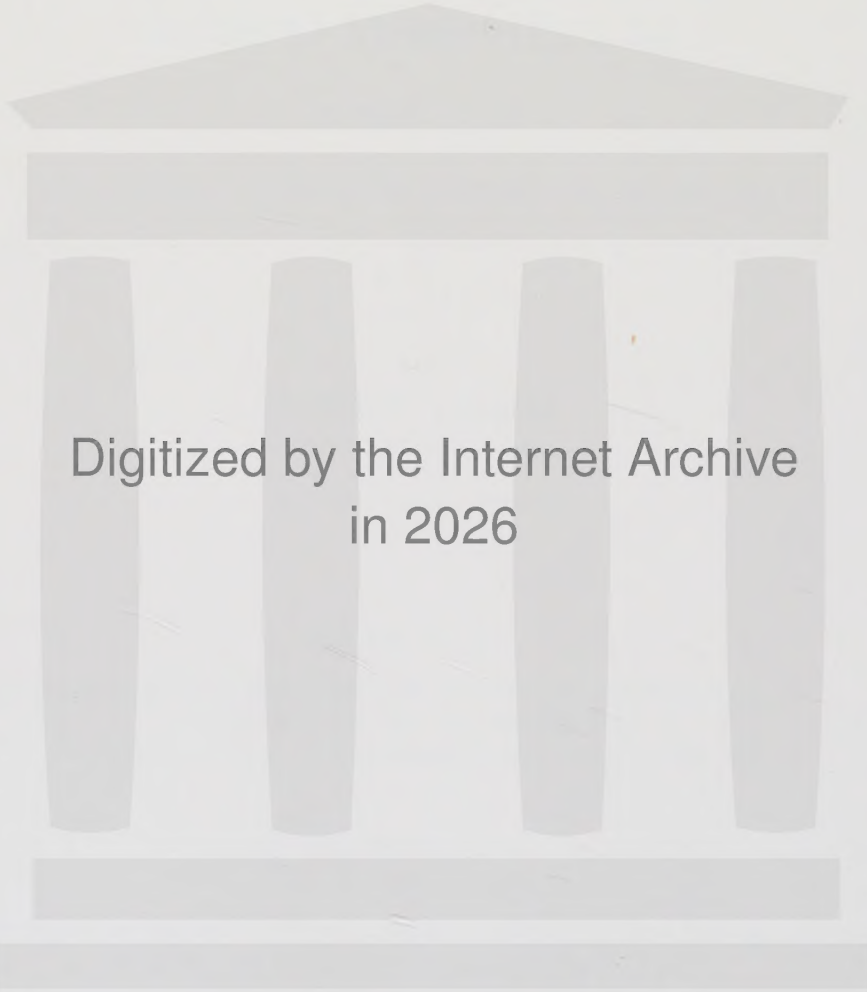
2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

EXPOSÉ SUR LES TRAVAUX EXPÉRIMENTAUX ET THÉORIQUES RÉCENTS
SUR LA CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE DES MÉTAUX

Soutenues le 31 mai 1955, devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. G. CHAUDRON	Président.
		P. JACQUINOT	Examineurs.
		J. BENARD	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552212_0034

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE
AUX TRÈS BASSES TEMPÉRATURES
DES MÉTAUX DE TRÈS HAUTE PURETÉ
ET APPLICATION AUX PHÉNOMÈNES
DE RECRISTALLISATION

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	FROMAGEOT . . .	T	Chimie biologique.
E. DARMOIS . . .	T	Enseignement de Physique.	LAPORTE	T	Physique générale et Radio-activité.
Robert LÉVY . .	T	Physiologie comparée.	JANET	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	PETIT	T	Biologie maritime.
PAUTHENIER . .	T	Électrotechnique générale.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
DE BROGLIE . . .	T	Théories physiques.	GALLIEN	T	Embryologie.
JOB	T	Chimie générale.	EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PRENANT	T	Anatom. et Histol. comparées.	DE CUGNAC . . .		Biologie végétale (P.C.B.).
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	M ^{lle} CAUCHOIS . .	T	Chimie-physique.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	THELLIER	T	Physique du globe.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	AUDUBERT	T	Électrochimie.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	L'HÉRITIER . . .	T	Génétique.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	GRIVET	T	Radio-électricité.
G. DARMOIS . . .	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
Jacques BOURCART .	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
M ^{me} JOLIOT-CURIE .	T	Physique nucléaire et Radio-activité.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
PLANTEFOL . . .	T	Botanique.	QUELET	T	Chimie organique.
CABANNES	T	Recherches physiques.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	CHAMPETIER . . .	T	Chimie macromoléculaire.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOULIGAND . . .	T	Application de l'analyse à la géométrie.	JUNG	T	Pétrographie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	TRILLAT	T	Chimie-Physique.
WYART	T	Minéralogie.	WIEMANN	T	Chimie (M.P.C.).
TEISSIER	T	Zoologie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Phys. céleste.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	VASSY		Physique de l'atmosphère.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	DESTOUCHES . . .		Théories physiques.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	M. PRUVOST . . .	T	Géologie.
PIVETEAU	T	Géologie.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	HOCART	T	Minéralogie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU . .	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
FAVARD	T	Mécanique générale.	MAY		Biologie animale (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du globe.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
M ^{lle} COUSIN . . .	T	Biologie animale (P.C.B.).	FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
P. DRACH	T	Zoologie.	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
KASTLER	T	Physique.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
EPHRUSSI	T	Génétique.	SCHWARTZ	T	Méthode math. de la Physique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	CHOUARD	T	Physiologie Végétale.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	MALAVARD	T	Aviation.
GAUTHERET . . .	T	Biologie Végétale (P.C.B.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
LUCAS	T	Physique.	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
A. THOMAS	T	Biologie Cellulaire.	BÉNARD		Chimie (P.C.B.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	BUVAT		Botanique (E.N.S.).
Max MORAND . .	T	Physique.	GELOSO		Chimie (P.C.B.).
SOLEILLET	T	Physique.	SOULAIRAC		Psychophysiologie.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ULRICH		Physiologie végétale.
DANJON	T	Astronomie.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
			KIRRMANN	T	Théories chimiques.
			CHADEFAUD		Botanique.
			DESTRIAU		Physique (M.P.C.).
			M ^{lle} LE BRETON . .		Physiologie générale.
			SALEM		Mathématiques générales.

Secrétaire général Ch. MONIER

A la mémoire de mon père

A ma mère

*Témoignage de vive affection
et de profonde reconnaissance*

A ma femme

Témoignage de vive affection

A Monsieur le Professeur CHAUDRON

Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris
Directeur du Centre d'Études
de Chimie Métallurgique à Vitry

*Témoignage de vive gratitude
et de profonde reconnaissance*

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION	1
CHAPITRE PREMIER. — Analyse chimique des échantillons d'aluminium et de fer étudiés	3
A. — Analyse des aluminiums purs	3
1°) Emploi de la méthode colorimétrique	3
2°) Emploi de la méthode polarographique	4
3°) Dosage du sodium et du cuivre par irradiation à la pile atomique	4
4°) Tableau d'analyse des aluminiums	5
B. — Analyse des fers purs	5
Tableau d'analyse des fers utilisés	6
CHAPITRE II. — Description de l'appareillage utilisé	8
A. — Mesure des très faibles résistances	8
B. — Description du cryostat	13
C. — Préparation des échantillons à mesurer	14
D. — Précision des mesures	15
CHAPITRE III. — Étude de l'influence de la recristallisation des aluminiums purs sur la conductibilité électrique	17
A. — Tracé des courbes de recuits isochrones	17
B. — Étude de la recristallisation de l'aluminium de titre 99,99 ⁷⁵ %	21
1. — Courbes de recuits isothermes	21
2. — Étude de la recristallisation de l'aluminium 99,99 ⁷⁵ % au moyen de diagrammes de rayons X	22
3. — Influence d'une purification en sodium sur la conductibilité de l'aluminium 99,99 ⁷⁵ %	24
4. — Étude de la conductibilité d'échantillons laminés à basse température	25
5. — Conductibilités mesurées sur des bandes d'aluminium recristallisé à gros grains	27
6. — Observations sur la cinétique de la recristallisation	27
7. — Chaleur d'activation de la recristallisation	28
C. — Étude de la recristallisation des aluminiums de titre 99,99 ² %	31
D. — Étude de l'anomalie des courbes — Interprétation du maximum à l'abscisse 400° C	31
E. — Conclusions	35

	PAGES
CHAPITRE IV. — Étude de la résistance électrique des aluminiums purs aux très basses températures — Relations avec l'état de pureté.....	37
A. — Variation de la conductibilité avec la température	38
B. — Variation de la « résistance idéale » avec la température	40
C. — Influence de chacune des impuretés fondamentales sur la résistivité résiduelle	42
D. — Détermination d'un titre conventionnel par la mesure de la résistance résiduelle	45
E. — Variation de la « résistance idéale » avec la pureté de l'aluminium.....	47
CHAPITRE V. — Étude de la conductibilité à basse température d'échantillons de fer de haute pureté	49
A. — Détermination des conditions optimum de traitement thermique.....	49
B. — Étude de la variation de la résistance avec la température.....	52
C. — Variations de la composante de la résistance due à l'agitation thermique	53
Conclusions	55
BIBLIOGRAPHIE	57

INTRODUCTION

Certaines propriétés physiques sont particulièrement sensibles aux traces ultimes d'impuretés et aux défauts du réseau. Parmi ces propriétés, la mesure de la conductibilité électrique aux très basses températures est une méthode de choix dans un certain nombre de cas.

On sait en effet que pour un métal idéalement pur et qui posséderait un réseau parfaitement régulier, on devrait observer une résistance électrique nulle au voisinage du zéro absolu. La loi de MATTHIESSEN suppose l'additivité de deux composantes : celle qui est due à l'agitation thermique et celle qui est due aux déformations du réseau (soit par travail mécanique par exemple, soit par la présence d'atomes étrangers). La première composante tend vers zéro aux très basses températures ; d'autre part, après un recuit, on peut obtenir un réseau parfait, donc la résistance résiduelle aux très basses températures (températures de l'hélium liquide) peut dépendre uniquement de l'état de pureté.

Dans un groupe de recherches sur les métaux de très haute pureté, nous avons étudié tout particulièrement l'application de cette technique pour l'identification des métaux qui avaient subi des purifications extrêmement poussées. Cela nous a conduit à des recherches métallographiques et chimiques de différents ordres.

Tout d'abord, nous nous sommes proposé, pour les échantillons dont nous disposions, d'établir une correspondance dans les classements obtenus par cette méthode physique et par les résultats analytiques. Nous avons pu établir l'identité des classements et donner une méthode de calcul des titres conventionnels des échantillons d'aluminium très purs. Bien entendu, c'est principalement grâce à la méthode des radio-éléments que nos résultats analytiques peuvent être utilisés en toute certitude, car dans un certain nombre de cas, elle apparaît comme la seule méthode de dosage de traces d'impuretés.

D'autre part, pour un même aluminium, la conductibilité électrique aux basses températures permet de suivre d'une manière très fine les phénomènes de recristallisation. Nous avons pu ainsi mettre en évidence pour la première fois la cinétique de la recristallisation d'aluminiums de très haute pureté.

Notre méthode de conductibilités a également été appliquée dans différentes recherches pour la mise au point et le contrôle de nouvelles méthodes de purification. Nous avons pu, dans le cas des aluminiums, suivre la purification très poussée du métal réalisée par le procédé qui consiste à déplacer une zone fondue le long d'un barreau métallique ; et dans le cas d'autres métaux (par exemple du fer), nous avons contrôlé la purification obtenue par de nouvelles méthodes électrolytiques.

Nous exposerons notre travail selon le plan suivant :

CHAPITRE PREMIER. — Les méthodes de microanalyses chimiques très fines et très précises mises au point au Centre d'Étude de Chimie Métallurgique nous ont permis de déceler la présence des principales impuretés de nos aluminiums et de nos fers et de connaître leurs teneurs. Le principe de ces méthodes est exposé succinctement. Leur importance apparaîtra par la suite ;

CHAPITRE II. — Ce chapitre est consacré à la description des techniques utilisées pour la mesure de la résistance électrique à basse température des échantillons expérimentés ;

Le CHAPITRE III est consacré à l'étude de l'influence des phénomènes de recristallisation sur la conductibilité des aluminiums purs ; on y définit les conditions de traitement thermique qui permettent les expériences du chapitre suivant ; c'est au cours de ce chapitre que nous étudions la cinétique de la recristallisation des aluminiums purs ;

CHAPITRE IV. — Dans ce chapitre, nous établissons des relations quantitatives entre l'état de pureté et la résistance des aluminiums aux très basses températures, ainsi que les lois de variations de la résistance avec la température ;

CHAPITRE V. — Enfin, la dernière partie de cet exposé est consacrée à l'étude de la conductibilité d'échantillons de fer très purs.

*
* *

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M. le Professeur CHAUDRON, Membre de l'Institut, Directeur du Laboratoire du C.N.R.S. de Vitry, qui a dirigé mes recherches et m'a témoigné un intérêt constant.

Je remercie M. le Professeur JACQUINOT, Directeur du Centre Aimé Cotton à Bellevue, qui m'a permis de réaliser mes expériences aux basses températures dans son Laboratoire.

Ma gratitude va également aux chercheurs et au personnel des Laboratoires du C.N.R.S. de Vitry et de Bellevue qui ont toujours eu à cœur de me faciliter la tâche, et particulièrement à M. Philippe ALBERT avec qui j'ai collaboré sympathiquement pendant quatre ans, et à M. Rudolf SPÖNDLIN qui m'a généreusement fait profiter de sa connaissance de la physique des basses températures. Je remercie également MM. Jean TALBOT et Frédéric MONTARIOL dont les travaux sur la préparation de fers et d'aluminiums purs m'ont permis de réaliser de nombreuses expériences.

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE CHIMIQUE DES ÉCHANTILLONS D'ALUMINIUM ET DE FER ÉTUDIÉS

Toutes nos expériences ont été effectuées sur des échantillons d'aluminium ou de fer purs que nous avons analysés au moyen de techniques qui ont été généralement mises au point dans notre laboratoire. Dans notre groupe de recherches, j'ai surtout collaboré aux analyses. On trouvera une description beaucoup plus détaillée de ces techniques dans les thèses de nos collègues Philippe ALBERT [1] et Jean TALBOT [2].

A. — ANALYSE DES ALUMINIUMS PURS

Il s'agit de doser le mieux possible les traces d'impuretés contenues dans l'aluminium raffiné par la méthode de double électrolyse [3]. On sait que partant d'un aluminium industriel dont le titre est aux environs de 99,5 %, on aboutit à un métal dont le titre est voisin de 99,99 %. Ces chiffres sont obtenus en retranchant de cent les valeurs trouvées pour les teneurs en fer, silicium et cuivre (en pour cent du poids total). Ce titre, ainsi défini, a évidemment un caractère conventionnel.

1°) — Emploi de la méthode colorimétrique.

La méthode colorimétrique nous a servi à doser les traces de fer, d'azote et de magnésium [4].

Le fer est dosé directement après attaque de l'échantillon dans de l'acide chlorhydrique par la coloration qu'il donne avec le thiocyanate de potassium ou d'ammonium. La sensibilité de la méthode peut atteindre deux parties par million, mais il faut prendre de très grandes précautions pour éviter les erreurs dues aux pollutions par les réactifs.

Pour le dosage de l'azote, on attaque l'aluminium dans de l'acide chlorhydrique, on neutralise par de la soude en excès et l'on dose l'ammoniaque ainsi produit grâce à sa réaction colorée avec le réactif de NESSLER.

Pour doser le magnésium, on utilise le paranitrobenzène azo α naphthol (magnésion II). On effectue le dosage colorimétrique après élimination de l'aluminium à l'état de AlCl_3 , 6 H_2O qui précipite, exempt de toute impureté, en milieu chlorhydrique concentré et à 0°C.

2°) — Emploi de la méthode polarographique.

Nous avons utilisé la méthode polarographique pour le dosage de l'impureté zinc. La méthode de HORN [5], qui consiste à utiliser comme électrolyte support le chlorure d'aluminium, qui est produit par l'attaque du métal par l'acide chlorhydrique, est trop peu sensible pour pouvoir être utilisée dans les cas qui nous intéressent. Nous avons donc préféré effectuer la séparation de l'aluminium à l'état de $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ pur et doser ensuite les traces d'impuretés restantes en milieu Cl_2Ca normal. Ceci permet de concentrer la solution après séparation de l'aluminium et d'augmenter ainsi la sensibilité de la méthode. Après attaque d'un échantillon d'aluminium de 10 g environ dans de l'acide chlorhydrique 6 N distillé, on précipite le chlorure d'aluminium. On filtre, on amène le filtrat à sec et on le reprend plusieurs fois par de l'eau bidistillée de façon à éliminer complètement les vapeurs acides. On dissout alors le résidu dans une solution normale de chlorure de calcium. On verse dans une fiole jaugée de 25 cm³. On ajoute une goutte de solution de gélatine à 1 %. On complète au trait avec la solution de Cl_2Ca . On effectue le polarogramme sur une partie aliquote. Les polarogrammes obtenus pour les aluminiums les moins purs préparés par le procédé de double électrolyse présentent une vague dont le potentiel de demi-vague est :

$$E_{1/2} = -0,15 \text{ v} \quad (\text{correspondant au cuivre})$$

et une autre pour laquelle :

$$E_{1/2} = -1,02 \text{ v} \quad (\text{correspondant au zinc}).$$

Nous verrons plus loin dans ce chapitre que le dosage du cuivre est effectué d'une manière beaucoup plus fine et plus précise par la méthode de l'irradiation à la pile atomique. Pour le zinc dans l'aluminium, nous pouvons déceler jusqu'à deux à trois parties pour million. Nous trouvons une teneur de 0,0005 à 0,0007 % de zinc (5 à 7 p.p.m.) dans les aluminiums purifiés par double électrolyse de titre conventionnel 99,99² %. Nous n'en trouvons pas dans ceux de titre 99,99⁷⁵ %. Les polarogrammes montrent également l'absence d'autres impuretés, dosables par polarographie, telles que Ni, Pb, Cd...

3°) — Dosage du sodium et du cuivre par irradiation à la pile atomique.

Nous rappelons rapidement le principe de cette méthode de dosage [6] : on irradie à la pile atomique, dans un flux de neutrons thermiques, un échantillon de l'aluminium à analyser (1 g environ). Le cuivre et le sodium donnent naissance à des isotopes radioactifs de périodes respectives 12,8 h et 15 h. Au retour de la pile, on attaque l'échantillon à l'acide chlorhydrique, on ajoute une petite quantité de cuivre inactif (entraîneur) que l'on précipite à l'état de sulfure de cuivre. Le cuivre contenu dans l'échantillon se trouve sur ce précipité et l'on peut le doser grâce à la mesure du rayonnement qu'il émet. On prépare dans les mêmes conditions un précipité de sulfure de cuivre contenant une quantité connue de cuivre étalon irradié en même temps que l'échantillon d'aluminium. On élimine ensuite l'aluminium contenu dans la solution en précipitant à froid le Cl_3Al , 6 H_2O . Ce précipité est inactif ; l'isotope de l'aluminium produit par irradiation a en effet

une période de 2,4 minutes et son activité disparaît très rapidement. On passe ensuite en milieu ammoniacal. On décèle sur le précipité d'hydroxyde obtenu des traces de terres rares. Il reste enfin en solution le sodium. On mesure le rayonnement de Na_{24} avec un compteur « à liquide ». La méthode permet de doser 0,00001 % de cuivre et 0,0001 % de sodium avec un flux de neutrons thermiques de $5 \cdot 10^{10}$ neutrons/cm²/sec.

L'analyse du silicium [7] exige une prise d'essai séparée. Le silicium a en effet une section efficace assez faible et son isotope radio-actif a une courte période (3 h) ; il est de plus assez difficile de le recueillir complètement sur un précipité. Ceci exige une séparation chimique assez longue. On recueille le silicium radio-actif contenu dans l'échantillon sur un précipité de fluosilicate de baryum. On peut doser jusqu'à 0,0002 % de silicium.

4°) — Tableau d'analyse des aluminiums.

Les aluminiums raffinés par double électrolyse ⁽¹⁾ ont permis la mise au point des méthodes d'analyse et ont servi aux premières expériences sur les conductibilités électriques à basse température. On peut remarquer sur le tableau I que les aluminiums correspondant aux échantillons 3, 6, 8 et 9 peuvent être repérés par un titre conventionnel défini par voie chimique en soustrayant de cent la somme des teneurs en impuretés cuivre, fer, silicium, sodium, zinc et azote. Pour les autres échantillons, le titre devient évidemment plus incertain étant donné que toutes les analyses n'ont pu être effectuées. Nous verrons dans un prochain chapitre que le classement obtenu dans ce tableau est toutefois en parfait accord avec celui qui est fourni par la mesure des conductibilités à basse température (tabl. I, voir page 6).

B. — ANALYSE DES FERS TRÈS PURS

Nous avons utilisé des fers préparés au laboratoire par notre collègue Jean TALBOT, par dépôt électrolytique, à partir de solutions de fer déjà très pures.

Quatre types de solutions ont servi à ces préparations : pour le fer I les solutions résultent de l'attaque du fer « armco » par de l'acide chlorhydrique distillé. La matière première pour la préparation du fer II était du fer obtenu à partir de fer carbonyle très pur. Pour le fer III, on a fait subir à du fer « armco » une purification précédant l'électrolyse : on a extrait à l'éther le chlorure ferrique résultant de l'attaque du fer « armco » par l'acide chlorhydrique. Pour le fer IV, la solution électrolysée était obtenue par attaque d'un fer préparé à partir d'un sel purifié par cristallisations.

La technique d'analyse par irradiation à la pile nous permet de doser les impuretés métalliques activables contenues dans le fer [8]. Le principe est le même que pour le dosage des impuretés de l'aluminium. Le cuivre est recueilli sur un précipité de sulfure de cuivre (qui entraîne également des traces d'arsenic). Le fer est séparé par extraction à l'éther du chlorure ferrique en milieu ClH 8 N. Un précipité d'hydroxyde obtenu par

(1) Nous tenons à ce propos à remercier le créateur de cette technique de purification des aluminiums M. GADEAU, qui a mis à notre disposition des échantillons de ces métaux de haute pureté.

TABLEAU I

Analyse des aluminiums (teneurs en p.p.m.)
(1 p.p.m. — 0,0001 %)

ECHANTILLON	Provenance	Titre conventionnel adopté	Cu	Fe	Si	Na	Zn	Mg	N
1	Zone fondue. . . .	⁽²⁾ 99,999 ² %	0,06	2		0,2	0	—	5 à 6
2	Zone fondue. . . .	⁽²⁾ 99,998 ² %	0,5	5 à 6	3	0,2	0	—	5 à 6
3	Double électrolyse.	⁽¹⁾ 99,99 ⁷⁵ %	2 ± 0,2	2 à 4	15 ± 3	4 ± 1	0	—	1 à 2
4	Double électrolyse.	⁽²⁾ 99,99 ⁸⁵ %	5	5 à 6	—	4	0	—	1 à 2
5	Double électrolyse.	⁽²⁾ 99,99 ² %	9,5	—	—	4	—	—	—
6	Double électrolyse.	⁽¹⁾ 99,99 ² %	4	25	37 ± 5	6 à 7	5	1,5	1 à 2
7	Double électrolyse.	⁽²⁾ 99,990 %	8,5	30 à 35	—	3	5	—	1 à 2
8	Raffiné.	⁽¹⁾ 99,98 %	60	20	40 ± 5	4	60	—	—
9	Raffiné.	⁽¹⁾ 99,9 ⁶⁵ %	140	70	100 ± 20	2	35	—	—

(1) Titre déterminé par analyse chimique.
(2) Titre déterminé par la mesure de la résistance résiduelle (voir chap. IV).

addition d'ammoniaque à la partie aqueuse (contenant des traces de fer), permet de doser le manganèse avec une sensibilité considérable 0,000001 ‰. Le nickel est ensuite recueilli sur un précipité de diméthylglyoximate de nickel. Le dosage du cobalt exige une prise d'essai supplémentaire de manière à obtenir une bonne séparation chimique. Le cobalt est compté sur un précipité de sulfure de cobalt. Le carbone et l'oxygène se dosent par des méthodes chimiques [9]. Pour le carbone, une méthode nouvelle [10] par irradiation au cyclotron donne des résultats un peu différents pour les basses teneurs (voir tableau d'analyse). Le soufre et l'azote sont dosés par une méthode colorimétrique.

Tableau d'analyse des fers

Dans le tableau II, nous avons résumé les analyses essentielles effectuées sur les différents fers électrolytiques étudiés dans ce travail. Quelle que soit la matière première

(fer « armco », fer préparé à partir de fer carbonyle pur, chlorure ferrique résultant de l'attaque de fer « armco » par de l'acide chlorhydrique et extrait à l'éther, sel de fer purifié par cristallisations), la composition en impuretés métalloïdiques reste presque constante après traitement dans l'hydrogène. Au contraire, les teneurs en impuretés métalliques varient notablement en fonction des matières premières.

Nous verrons (chap. V) que les mesures de résistance à basse température nous permettent de définir un critère de pureté en bon accord avec les résultats du tableau II, et de montrer l'intérêt de la méthode de préparation des fers purs mise au point au laboratoire.

TABLEAU II

Analyse des fers (teneurs en p.p.m.)
(1 p.p.m. = 0,0001 %)

Impuretés Échantillon de fer	Cu	Mn	Ni	Co	P	As	O	S	C	N
(1) Fer déposé à partir d'une solution d'attaque du fer « armco » par l'acide chlorhydrique distillé	37	1 à 2	15	230	1	1	30 à 50	10	(1) 12 à 18 (2) 6 à 12	10
(2) Fer déposé à partir d'une solution d'attaque d'un fer préparé à partir de fer carbonyle	2	0,1	90	2	1	1	30 à 50	10	(1) 12 à 18 (2) 6 à 12	10
(3) Fer déposé à partir d'une solution de Cl^3Fe , extrait à l'éther d'une solution d'attaque de fer « armco » par de l'acide chlorhydrique	2	0,1	30	3	0	0	30 à 50	10	(1) 12 à 18 (2) 6 à 12	10
(4) Fer déposé à partir d'une solution d'un sel de fer purifié par cristallisations	1	2	7	6	0	0	30 à 50	10	(1) 12 à 18 (2) 6 à 12	10

(1) Chiffre donné par la méthode chimique.
(2) Chiffre donné par la méthode d'irradiation dans un flux de deutons.

CHAPITRE II

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISÉ POUR LA MESURE DE LA CONDUCTIBILITÉ A BASSE TEMPÉRATURE

Nous nous proposons d'exposer dans ce chapitre les techniques utilisées pour la mesure des très faibles résistances ; nous décrirons les expériences effectuées à basses températures (appareillage cryoscopique) et la préparation des échantillons.

A. — MESURE DES TRÈS FAIBLES RÉSISTANCES

Aux basses températures, les aluminiums utilisés ont une résistivité très faible. Les mesures directes sur un pont de Thomson seraient longues et délicates. Il serait très difficile d'éliminer les résistances de contact et d'obtenir une bonne stabilité du système de mesure pour des échantillons ayant une résistance de 10^{-5} à 10^{-6} ohms.

Il est, d'autre part, indispensable de mesurer le rapport des résistances à température ordinaire et à basse température. Il faut alors choisir une technique permettant de mesurer successivement des résistances de l'ordre de $0,1 \Omega$ et de l'ordre de $10^{-6} \Omega$. Pour cela, il suffit d'appliquer aux bornes de l'échantillon une différence de potentiel mesurable dans les deux cas, et de noter les intensités de courant qui ont parcouru l'échantillon.

Ainsi, à la température ordinaire, la résistance de l'échantillon étant R_0 , on fait passer un courant très faible i_0 , donnant aux bornes une différence de potentiel v_0 . A la température $T^\circ K$, la résistance est R_T , le courant $i_T \gg i_0$, et la différence de potentiel v_T , très proche de v_0 . On a :

$$\frac{R_0}{R_T} = \frac{v_0}{v_T} \times \frac{i_T}{i_0}.$$

Nous sommes donc conduit à la mesure de très faibles différences de potentiel.

Il nous a semblé que le montage de l'amplificateur galvanométrique préconisé par D. K. C. Mac DONALD [11] et utilisé par cet auteur pour des mesures de conductibilités de métaux à basse température, répondait bien aux conditions exigées dans nos mesures (*fig. 1*).

Le courant débité par les accumulateurs au plomb A et passant dans le milliampèremètre (ou microampèremètre) M, l'inverseur I et la résistance R, se partage aux bornes du fil E à mesurer entre le fil lui-même et le circuit de mesure. Le circuit de

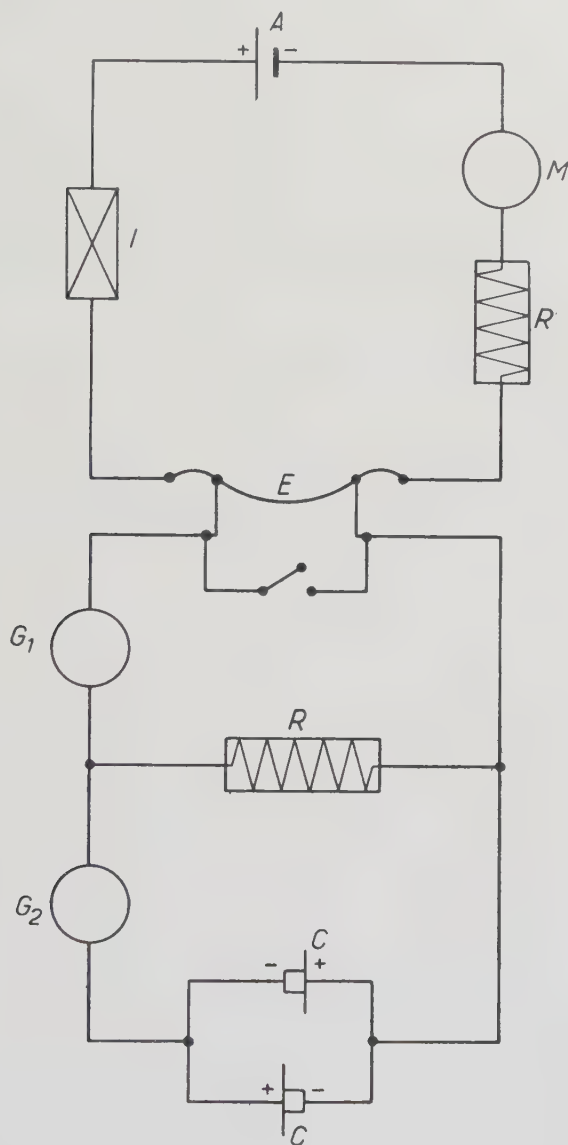


Fig. 1. — Schéma du montage de l'amplificateur galvanométrique

mesure comprend : le galvanomètre G_1 très sensible ($1,3 \cdot 10^{-9}$ Amp/mm à 1 m $R_{\text{inter}} = 26 \Omega$), la résistance R, le galvanomètre G_2 (sensibilité : $5,25 \cdot 10^{-9}$ Amp/mm à 1 m $R_{\text{inter}} = 40 \Omega$) et un système de deux cellules identiques (C) montées en opposition. Nous verrons plus loin que le courant qui passe dans le circuit de mesure est négligeable par rapport à celui qui passe dans l'échantillon.

Le courant i qui passe dans le galvanomètre G_1 est trop faible pour être mesuré avec précision. C'est pourquoi il est amplifié en envoyant l'image du miroir de G_1 fortement éclairé sur le système de deux cellules montées en opposition. Il passe ainsi dans le galvanomètre G_2 un courant I de sens opposé à i que l'on peut mesurer par les déviations de G_2 . A un sens déterminé de i correspond un sens déterminé de I .

Cependant, si les deux circuits : primaire (celui de G_1) et secondaire (celui des cellules et de G_2), restent indépendants, la sensibilité sera très grande, mais la stabilité sera très mauvaise. En effet, si les deux cellules ne sont pas rigoureusement identiques et éclairées de la même façon quand $i = 0$, il est impossible d'atteindre l'équilibre. C'est pourquoi on a été amené à faire un montage en contre-réaction de telle façon que tout courant indésirable soit immédiatement compensé par un courant égal et de sens inverse. C'est le montage de la *figure 1* que M. Mac DONALD appelle « amplificateur galvanométrique avec contre-réaction négative ».

Le courant i donne naissance dans le système C des deux cellules en opposition à une f.e.m. $E_c = \alpha i$.

Si l'on fait varier la résistance R de couplage des cellules, on fait varier la sensibilité du système de mesure. C'est pourquoi nous utiliserons également la grandeur $M = \frac{I}{i}$ qui est indépendante de R .

Nous avons :

$$(1) \quad E_x = \Delta V = G_1 i + R (I + i) ;$$

$$(2) \quad E_x = i [R (M + 1) + G_1] ;$$

$$(3) \quad E_x = I \left[R \left(1 + \frac{1}{M} \right) + \frac{G_1}{M} \right] .$$

E_x ou ΔV est la différence de potentiel aux bornes de l'échantillon E ;

i est le courant qui traverse le galvanomètre (G_1) de résistance intérieure désignée par G_1 dans les équations ;

I est le courant qui traverse les cellules.

L'équation (2) montre que l'impédance du circuit est :

$$(4) \quad R = R (M + 1) + G_1 .$$

Il est utile de connaître l'ordre de grandeur de M .

I est mesuré par le galvanomètre G_2 dont la sensibilité est de $5,25 \cdot 10^{-9}$ A/mm à 1m de distance du miroir :

$$G_1 = 26 \, \Omega .$$

Nous avons mesuré M de la façon ci-après (*fig. 1 bis* et *1 ter*).

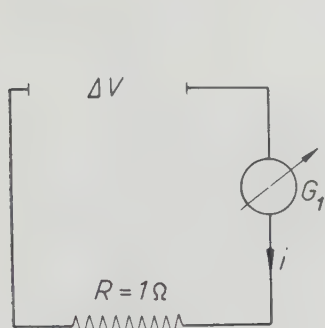


Fig. 1 bis

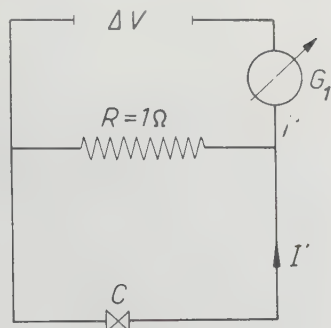


Fig. 1 ter

Nous avons réalisé les deux montages ci-dessus (*1 bis* et *1 ter*). Pour chacun ΔV est le même et l'on a :

$$\Delta V = i [G_1 + R] \quad (\text{fig. 1 bis}),$$

$$\Delta V = G_1 i' + R (I' + i') \quad (\text{fig. 1 ter});$$

or, $I' = M i'$ (la résistance intérieure de G_2 est négligeable par rapport à celle des cellules) :

$$\Delta V = i' [G_1 + R + MR],$$

$$\frac{i}{i'} = 1 + \frac{MR}{G_1 + R};$$

i et i' sont mesurés par les déviations de G_1 .

Nous avons trouvé :

$$M = 3500 \quad \text{à} \quad 4000;$$

M est donc très grand.

Un exemple courant est la mesure d'un fil d'environ $0,1 \Omega$ à température ordinaire.

Pour $R = 1 \Omega$, l'impédance R d'après (4) donne :

$$R > 3500 \Omega.$$

Le courant qui passe dans le circuit de mesure est donc négligeable par rapport au courant qui passe dans le fil.

Le circuit d'alimentation et le circuit de mesure ne sont pas branchés aux mêmes bornes sur le fil de façon à pouvoir obtenir des contacts bien définis. Les résistances de contact sont ainsi extérieures au circuit de mesure.

Le miroir du galvanomètre G_1 reçoit l'image de la cathode d'une lampe à arc de zirconium LMT type AC 100 à travers la lentille L_1 convergente d'environ 10 dioptries. La lampe est à l'extérieur d'une grande boîte métallique de $115 \times 50 \times 50$ cm étanche à la lumière. Tout le système optique est à l'intérieur de la boîte dans laquelle le faisceau de la lampe entre à travers la lentille L_1 et une fente disposée devant L_1 (*fig. 2*).

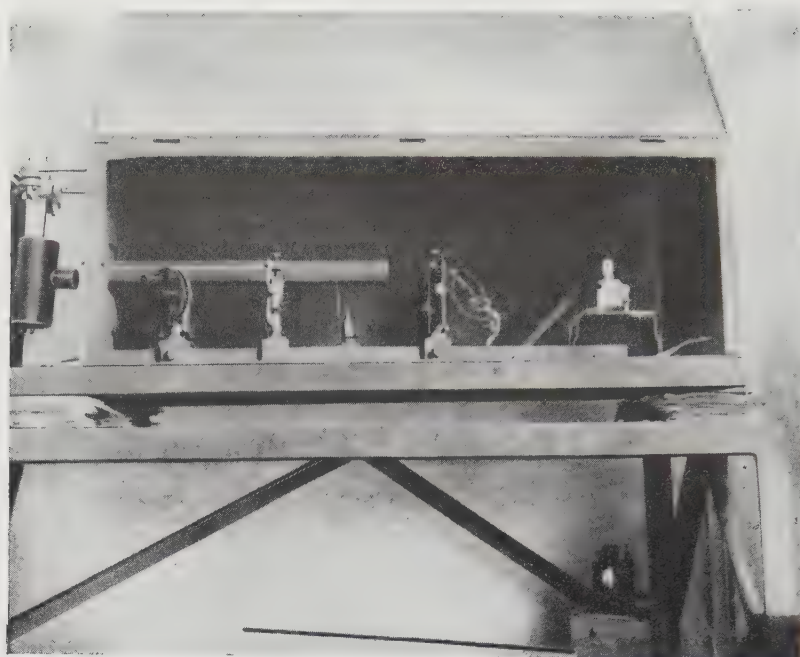


Fig. 2. — Vue générale de l'appareillage pour la mesure des faibles résistances

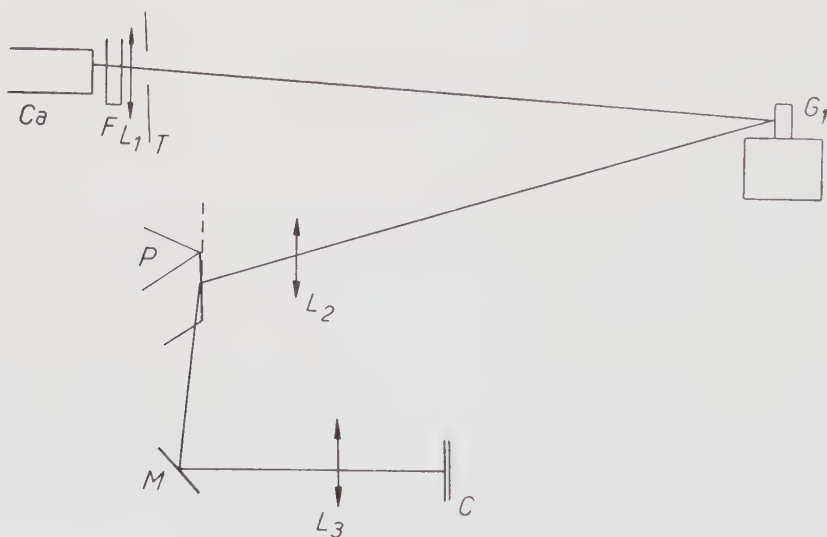


Fig. 2 bis. — Schéma du montage optique

- L_1, L_2, L_3 : lentilles ;
 Ca : cathode de la lampe ;
 F : filtre (solution de SO_4Cu à 2 % retenant les IR pour préserver les cellules) ;
 T : fente dans la boîte ;
 G_1 : galvanomètre ;
 P : prisme argenté ;
 M : miroir à 45° sur le banc déviant le faisceau de 90° ;
 C : cellule photo-électrique.

A l'intérieur de la boîte, le miroir de G_1 réfléchit le faisceau lumineux sur une lentille L_2 d'environ 3 dioptries. A la sortie de L_2 le faisceau est séparé en deux parties par un prisme à faces argentées vers l'extérieur et à arête vive entre les deux faces à 90° .

Sur chacune des deux parties du faisceau, l'image du miroir de G_1 est reprise par une lentille L_3 très convergente (20 dioptries), et la cellule photo-électrique recueille la nouvelle image obtenue.

La convergence de la lentille L_3 doit être très grande pour diminuer l'encombrement et permettre une grande liberté de mise au point de l'image sur la cellule.

Sur le schéma de la *figure 2 bis* on n'a représenté qu'une partie du faisceau après séparation par le prisme, l'autre est symétrique.

B. — DESCRIPTION DU CRYOSTAT

Le cryostat se compose d'un vase Dewar et d'un couvercle en cuivre rouge (*fig. 3*).

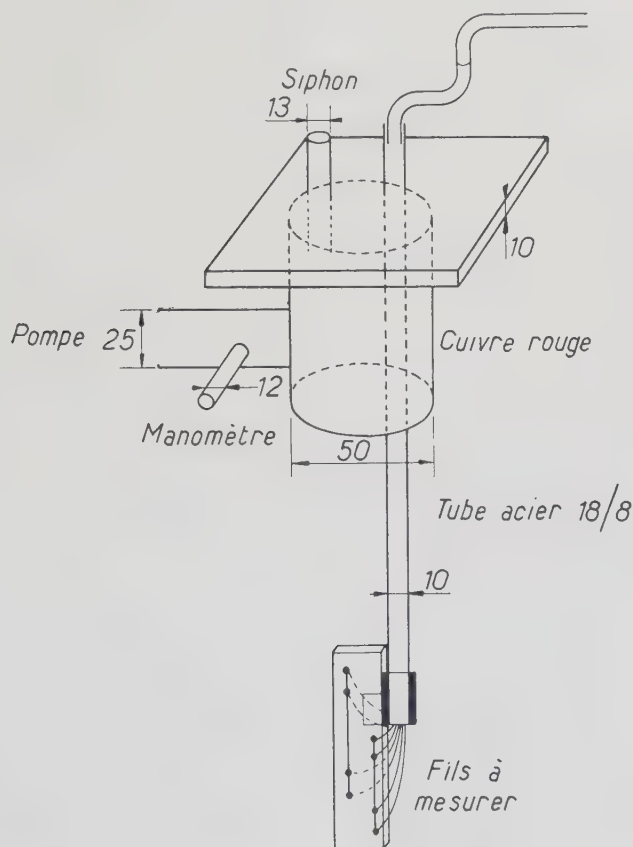


Fig. 3. — Couvercle du vase Dewar

Le couvercle s'adapte sur la partie extérieure du vase Dewar au moyen d'un joint en caoutchouc graissé avec de la graisse à la silicone. Le couvercle est constitué d'une plaque de cuivre rouge sur laquelle est soudé un cylindre de cuivre rouge de diamètre

légèrement supérieur au diamètre extérieur du vase Dewar. Une gorge est prévue à l'intérieur du cylindre et à environ 10 cm de la plaque de cuivre pour recevoir la section supérieure du vase.

Au-dessus de cette gorge arrive sur le cylindre un tube de cuivre d'environ 20 à 25 mm de diamètre qui peut être mis en relation avec une pompe à vide. Sur ce tube est branché un tube de petit diamètre mis en relation avec un manomètre à mercure.

La plaque de cuivre est traversée par deux tubes : un tube de cuivre qui dépasse à peine servant au transfert du liquide, un autre en acier 18/8 pénètre profondément dans le vase Dewar ; il porte à la base une plaque de plexiglas, support des échantillons (*fig. 3*). Les fils d'amenée de courant et de mesure passent à l'intérieur du tube d'acier et sont soudés à la base sur des vis en cuivre rouge encastrées dans la plaque de plexiglas. Ces vis constituent les bornes de fixation des échantillons. On peut adapter deux échantillons à la fois. Les échantillons sont des fils d'environ 40/100 mm de diamètre ; ils sont serrés à chaque extrémité sur des vis entre deux rondelles de cuivre rouge. Avant chaque mesure, les rondelles sont soigneusement décapées et nettoyées au pétrole.

En haut du tube d'acier, les fils de cuivre pour l'amenée de courant et la mesure sortent d'une manière telle que le cryostat puisse constituer une enceinte étanche. Ce sont des fils de cuivre de 15/100 mm de diamètre isolés à la soie.

On peut remplacer le tube d'acier par un tube en verre Pyrex ou d'un alliage du type maillechort. En effet, la conductibilité thermique de ces matériaux est également très faible.

Le manomètre est un manomètre différentiel à mercure avec une ouverture à la pression atmosphérique. On dispose sur la canalisation qui conduit du cryostat à la pompe à vide un tube de sécurité plongeant dans du mercure, de manière à éviter des surpressions.

Les températures intermédiaires entre 14 et 20,4° K sont obtenues en maintenant avec la pompe à vide une pression fixe au-dessus de l'hydrogène liquide. La lecture du manomètre donne la température en se reportant à la courbe $p = f(T)$ donnant la tension de vapeur de l'hydrogène en fonction de la température. De la même façon, on obtient les températures intermédiaires entre 63 et 78° K et 2,2 et 4,2° K avec l'azote et l'hélium liquides ⁽¹⁾.

C. — PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS A MESURER

Les mesures sont faites sur des fils qui sont préparés à partir de plaquettes laminées à 96 %. Le tréfilage s'effectue ainsi sur des échantillons déjà écrouis fortement. On part d'un parallépipède de 2,5 cm d'épaisseur que l'on amène à une épaisseur de 1 mm. Le laminage s'effectue par passes alternatives à 90° l'une de l'autre. Sur la plaque obtenue, on découpe des bandes étroites que l'on passe dans les cannelures d'un petit laminoir

(1) L'hydrogène et l'hélium liquides ont été fournis par le liquéfacteur du Laboratoire Aimé Cotton à Bellevue. Ce liquéfacteur, qui fournit les deux liquides à la fois, a été construit par M. Rudolf SPÖNDLIN [12]. L'hydrogène est refroidi à 63° K (point triple de l'azote) avant la détente Joule-Thomson et l'hélium à 14° K (température du point triple de l'hydrogène).

conçu spécialement pour préparer les ébauches de tréfilage. Ces cannelures sont de diamètres décroissants, la plus petite donnant une bande grossièrement filiforme (1 mm de diamètre) qui permet de préparer à la lime l'ébauche qui peut entrer dans la première filière (0,95 mm de diamètre). On amène à un diamètre de 0,43 mm.

Il est très important d'effectuer les recuits en évitant les pollutions et de pouvoir transporter les échantillons sans provoquer d'écrouissage avant la mesure. C'est pourquoi nous avons utilisé des boîtes en aluminium 99,96 % constituées de deux plaques où sont aménagées des rainures qui reçoivent les fils d'aluminium à mesurer. Nous avons constaté par analyse chimique que ce système n'apporte aucune pollution ; le transport des échantillons se fait de manière à ne pas les manipuler. Les recuits se font à l'air.

Pour le fer, les recuits se font dans un courant d'hydrogène pur. Les fils de fer à mesurer sont déposés sur une plaque de fer très pur préparé par électrolyse. Ils sont conservés dans un dessiccateur entre la fin du recuit et la mesure.

D. — PRÉCISION DES MESURES

Pour discuter de la précision et de la reproductibilité des mesures, il nous semble utile de montrer un exemple.

Une mesure du rapport R_0/R_T est menée de la manière suivante : on dispose le fil à mesurer avec beaucoup de précautions sur le support de plexiglas, entre les bornes prévues à cet effet. On effectue la mesure à la température ordinaire à diverses sensibilités et en variant le courant d'alimentation. On introduit l'échantillon dans le vase Dewar ; on rend bien étanche et l'on emplit le vase d'hydrogène ou d'hélium liquide. On effectue alors la mesure à basse température.

Un fil d'aluminium très pur recuit quatre jours à 400° C nous a donné le rapport $\frac{R_0}{R_{4,2^\circ K}} = 4340$, moyenne des résultats du tableau ci-après.

		MESURES A 20° C		MESURES CORRESPONDANTES à 4,2° K		$\frac{R_0}{R_{4,2^\circ K}}$
		E_0	I_0	$E_{4,2^\circ K}$	$I_{4,2^\circ K}$	
$R = 2 \Omega$	1	— 70 + 67	μA 58	— 73 + 68	milli A 255	4 360
	2	— 100,5 + 100,5	90,2	+ 100 — 108	393	4 330
	3	— 53 + 50	45	— 53 + 49	188	4 320
	4	— 149 + 142	120	— 148 + 154	535	4 300
$R = 1 \Omega$	1	+ 72 — 66	33,9	— 67 + 75	153	4 380
	2	— 109 + 101	50,5	— 109 + 110	230	4 350
	3	— 150 + 152	74	— 137 + 153	306	4 300
	4	— 192 + 204	97	— 178 + 196	395	4 300

(Mesure à la température de l'hélium liquide).

(Pour la d.d.p. on indique les déviations de chaque côté du zéro de l'échelle du galvanomètre G_2 .)

Nous pouvons admettre que la valeur se trouve dans le domaine 4340 ± 40 , ce qui fait environ $\pm 1\%$ d'erreur.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA RECRISTALLISATION DES ALUMINIUMS PURS SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE

Il est nécessaire de connaître l'influence des phénomènes de recristallisation sur la conductibilité à basse température et de définir les conditions de traitements thermiques permettant, pour un aluminium de pureté connue, d'obtenir la conductibilité maximum. On mesure le rapport $\frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$ des résistances à la température ordinaire et à la température de l'hydrogène liquide. Ce rapport est proportionnel à la conductibilité de l'échantillon à 20, 4° K.

Nos premières expériences nous ont amené à tracer les courbes de la *figure 1* donnant le rapport $\frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$ en fonction de la température d'un recuit de quatre jours pour des fils d'aluminium de trois qualités [13]. L'interprétation de ces courbes nous a amené à entreprendre des études particulières pour les aluminiums de titres conventionnels 99,9975 % et 99,992 %.

A. — TRACÉ DES COURBES DONNANT LA CONDUCTIBILITÉ A 20,4° K EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE CENTIGRADE D'UN RECUIT DE QUATRE JOURS (RECUITS ISOCHRONES)

Nous avons étudié les aluminiums de titres 99,9975 % et 99,992 % (échantillons 3, 5 et 6 du tableau d'analyse). Pour chacune des trois qualités d'aluminium, nous avons utilisé un fil que nous avons porté successivement quatre jours à des températures croissantes de 20 à 600° C et nous avons mesuré sa résistance à 20,4° K après chaque traitement (*fig. 4*).

Nous nous sommes toujours efforcé, chaque fois, que nous avons entrepris une étude sur une qualité d'aluminium donnée, d'utiliser des fils provenant du même prélèvement. Nous avons toujours prélevé nos échantillons dans la partie centrale des tranches découpées dans le lingot. On sait en effet (et nous l'avons constaté nous-mêmes par analyse chimique et par mesures de conductibilité) que dans les lingots obtenus par coulée, le centre et la périphérie ne contiennent pas les mêmes teneurs en impuretés.

Le centre, en effet, se solidifie le dernier et, au cours du refroidissement, il se produit une diffusion importante des impuretés de la périphérie vers le centre.

On constate tout de suite à l'examen des courbes de la *figure 4* que l'on classe les aluminiums étudiés par ordre de pureté de deux manières : d'une part par les tempé-

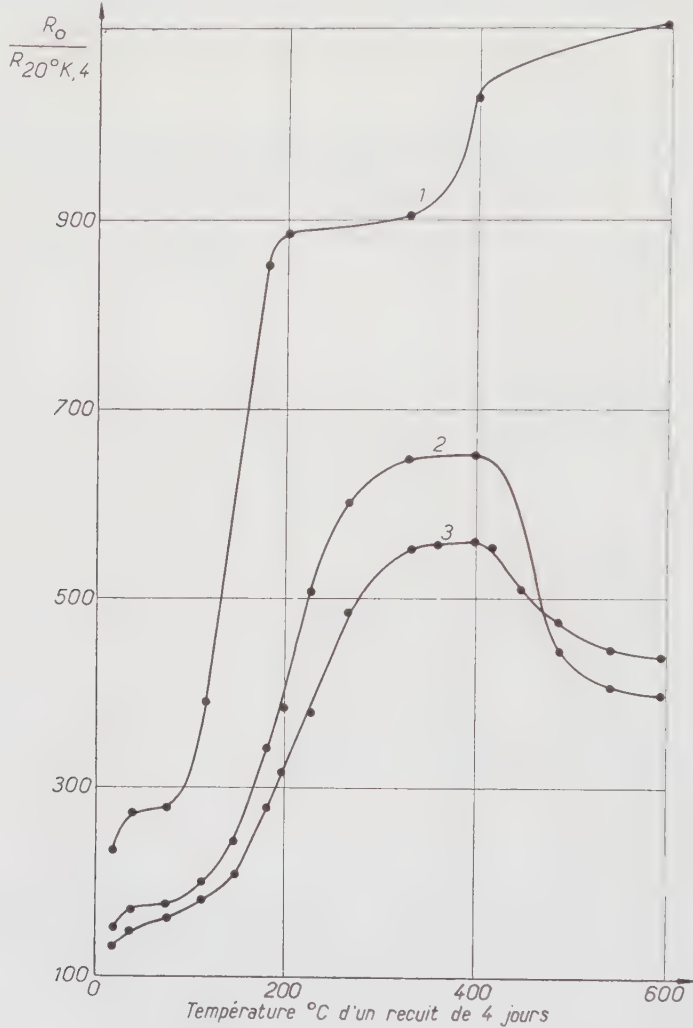


Fig. 4. — Conductibilité (exprimée par le rapport $\frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$) exprimée à la température de l'hydrogène liquide de fils d'aluminium en fonction de la température centigrade d'un recuit de quatre jours :

- | | |
|--------------------------------------|--------------------------|
| 1 : aluminium de titre 99,9975 % (3) | } (du tableau d'analyse) |
| 2 : aluminium de titre 99,992 % (5) | |
| 3 : aluminium de titre 99,992 % (6) | |

atures entre lesquelles chaque courbe affecte une pente brusque, manifestation de phénomènes dus à la recristallisation, d'autre part par la valeur de la conductibilité à 20,4° K, $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$ pour la température optimum de recuit (400° C). Ce classement est

conforme à celui que donne l'analyse chimique (tabl. I, chap. premier). Le premier mode de classement, par la température de recristallisation, est celui que l'on obtient en étudiant les propriétés mécaniques et la dureté. Nos résultats concordent avec ceux des chercheurs précédents [14] et [15] qui ont étudié les aluminiums de même provenance. D'autre part, il est possible de classer les aluminiums par la valeur de la résistance à 20,4° K d'échantillons recristallisés. Cependant, à cette température de l'hydrogène

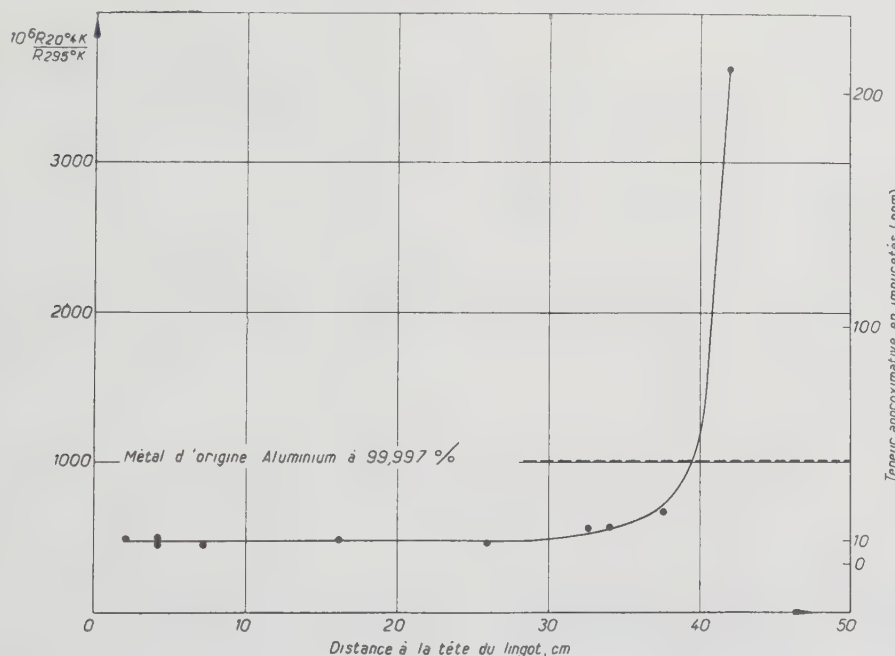


Fig. 5. — Résistance à 20,4° K d'échantillons prélevés à différents endroits d'un barreau de 40 cm, d'aluminium purifié par la méthode de la zone fondue

bouillant, il reste encore une cause importante de perturbation du réseau avec l'agitation thermique qui subsiste. Nous verrons au chapitre suivant qu'en passant aux températures données par l'hélium liquide, nous pourrions définir un critère de pureté quantitatif. Les mesures de résistance à la température de l'hydrogène liquide sont beaucoup plus rapides et plus aisées que les mesures à la température de l'hélium liquide. C'est pourquoi, on les utilise très souvent au Laboratoire de Vitry pour classer un aluminium de pureté inconnue par rapport aux échantillons anciens.

Ces mesures ont également trouvé une autre application importante. Elles permettent de suivre la purification de l'aluminium par la méthode de la zone fondue.

Au Laboratoire de Vitry certains de nos collègues [22] ont préparé un aluminium de haute pureté en déplaçant le long d'un barreau d'aluminium déjà très pur (aluminium 4 du tableau d'analyse de titre 99,99⁶⁵ %) une petite zone fondue à la vitesse de 0,5 cm à l'heure. Le barreau avait 40 cm de long et la zone fondue 5 cm environ. La zone a été déplacée neuf fois dans le même sens d'un bout à l'autre du barreau.

Nous avons prélevé des échantillons à différents endroits du lingot obtenu. Sur la courbe de la figure 5, nous avons porté en abscisses la distance à la tête du lingot des

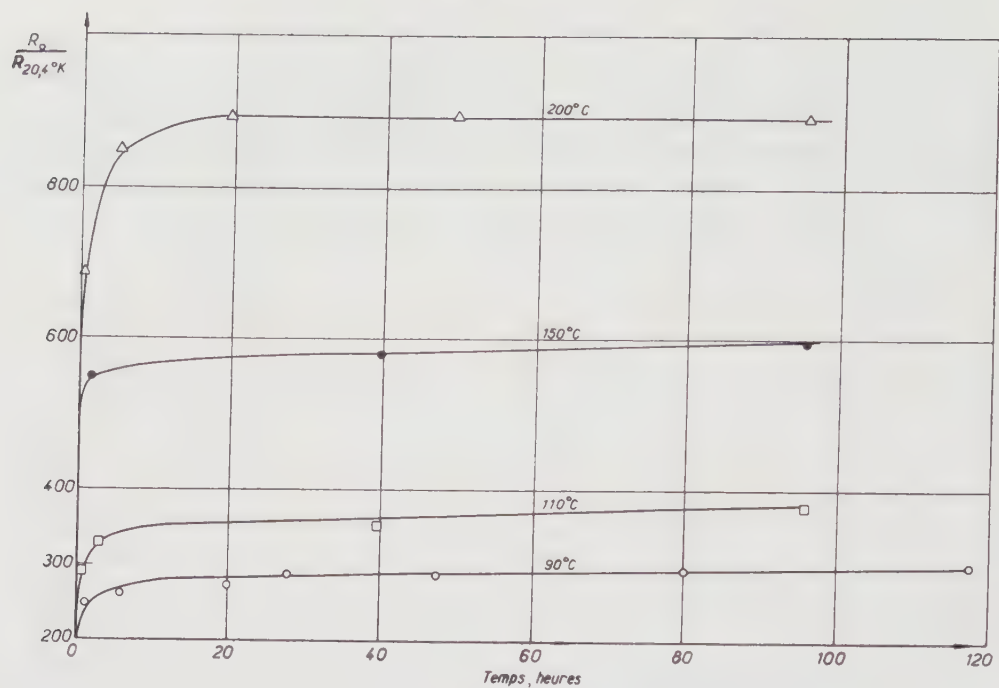


Fig. 6. — Courbes donnant le rapport $\frac{R_0}{R_{20,4^{\circ}K}}$ en fonction du temps de recuit à des températures comprises entre 90 et 200° C, pour l'aluminium de titre 99,9975 % (aluminium 3)

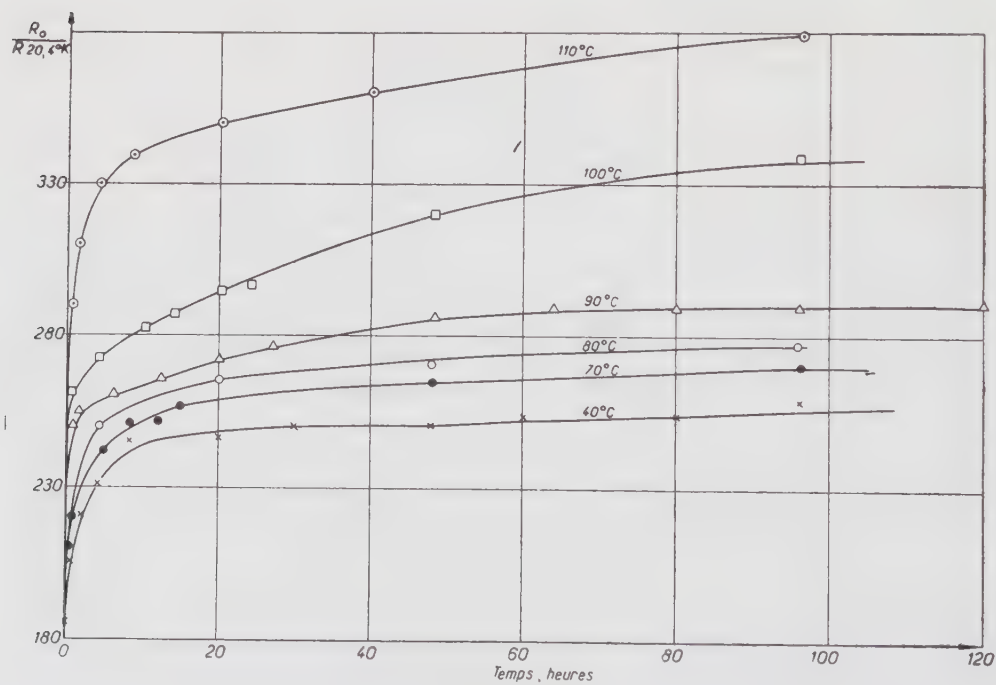


Fig. 7. — Courbes donnant le rapport $\frac{R_0}{R_{20,4^{\circ}K}}$ en fonction du temps de recuit à des températures comprises entre 40 et 110° C, pour l'aluminium de titre 99,9975 % (aluminium 3)

prélèvements effectués, et en ordonnées la résistance à 20,4° K de fils recuits quatre jours à 400° C et provenant de chacun des échantillons prélevés sur le barreau.

Nous voyons (*fig. 5*) que les impuretés se déplacent de la tête à la queue du barreau et que celui-ci est constitué pour les trois quarts par le métal le plus pur. La purification obtenue pour les 30 cm de tête est remarquable. La résistivité à la température de l'hydrogène liquide est plus de deux fois plus faible que celle du métal d'origine.

Nous avons choisi la résistance et non la conductibilité pour contrôler la purification. En effet, c'est la résistivité qui caractérise l'état de pureté du métal et nous rendons mieux compte ainsi de la purification effectuée le long du barreau, puisque c'est la résistivité qui est directement liée à l'état de pureté.

Par la suite, au cours du chapitre suivant où nous étudierons les relations entre la résistance à basse température et l'état de pureté de l'aluminium, nous emploierons surtout la résistivité. Par contre, il est commode, lorsqu'on veut comparer l'état de pureté de deux aluminiums purs différents, d'utiliser les mesures du rapport $\frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$ (conductibilités) qui donnent des valeurs numériques plus commodes, comprises entre quelques centaines et quelques milliers.

B. - ÉTUDE DE LA RECRISTALLISATION DE L'ALUMINIUM DE TITRE CONVENTIONNEL 99,99⁷⁵ % (Aluminium 3)

Nous montrons dans ce paragraphe que la croissance de la conductibilité jusqu'à la température de recuit de 200° C (*courbe 1, fig. 4*) est due aux phénomènes de recristallisation. L'augmentation observée entre 350 et 450° C est due au départ d'une petite quantité d'impureté sodium. De plus, la conductibilité $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}} = 1\ 100$, obtenue par un recuit à 600° C, est la conductibilité maximum que l'on puisse atteindre pour ces échantillons d'aluminium 99,99⁷⁵ %.

1. — Courbes de recuits isothermes. — Variation de la conductibilité avec le temps de recuit à température fixe.

Les courbes des *figures 6, 7 et 8* portent en ordonnées le rapport $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$ obtenu pour des échantillons recuits à la température indiquée sur chaque courbe, et en abscisses le temps du traitement. Sur les différentes figures, les échelles des ordonnées ne sont pas les mêmes. On remarque tout de suite que, sauf pour l'isotherme à 20° C, chaque courbe présente une pente très brusque suivie d'une partie à pente plus faible.

Une étude micrographique de la recristallisation de cet aluminium 99,99⁷⁵ % avait été entreprise au Laboratoire de Vitry [15]. Elle montrait qu'à 70° C, les premiers cristaux apparaissent au bout de quatre jours. L'examen de la courbe 1 de la *figure 4* et de la courbe à 70° de la *figure 7* montre que le rapport des résistances à température ordinaire et à 20,4° K est alors $\frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}} = 270$. Si l'on effectue des recuits de quatre jours à

plus haute température, ou d'une durée beaucoup plus longue à 70° C, le rapport augmente. Le métal recristallise.

On sait également [15] que l'aluminium 99,9975 %, écroui fortement, recristallise à 20° C au bout d'un mois environ. Nous voyons (*fig. 8*) qu'un fil de cet aluminium vieilli à 20° C accuse une augmentation lente et continue de la conductibilité.

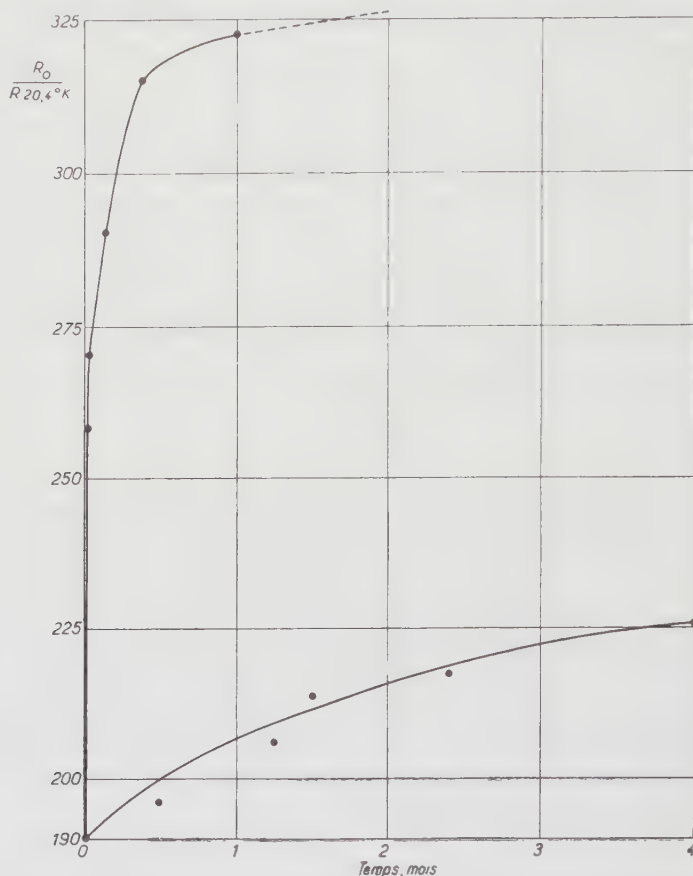


Fig. 8. — Courbe relative au vieillissement à température ordinaire (courbe inférieure) avec, pour comparer, la courbe relative aux recuits à 90° C (courbe supérieure)

2. Étude de la recristallisation de fils d'aluminium 99,9975 % au moyen de diagrammes de rayons X.

Pour vérifier si les augmentations de conductibilité observées après les traitements thermiques sont bien dues au phénomène de recristallisation, nous avons effectué des diagrammes de rayons X par transmission sur des fils d'aluminium. Le rayonnement du cobalt que l'on utilise est filtré par un filtre en fer. Pour éviter tout écrouissage entre la sortie du four et la pose du diagramme, on recuit le fil avec son support. Les diagrammes photographiés correspondent à des recuits de quatre jours à différentes températures.

Diagrammes de rayons X relatifs à des fils d'aluminium 99,9975 % recuits à différentes températures pendant quatre jours (*fig. 9 10, 11 et 12*).

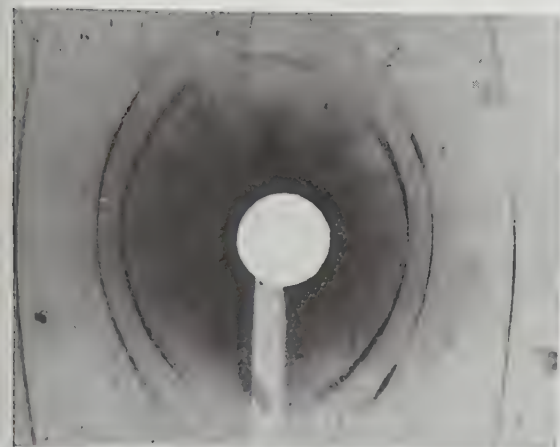


Fig. 9. — Fil brut de tréfilage



Fig. 10. — Fil recuit à 100°



Fig. 11. — Fil recuit à 200°

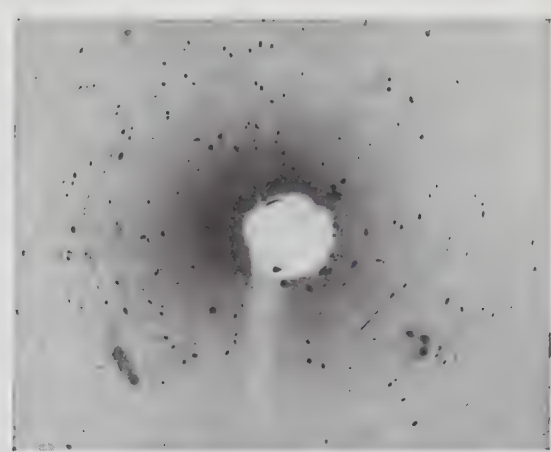


Fig. 12. — Fil recuit à 600°

On voit que les raies du diagramme du fil brut d'érouissage présentent des renforcements dus à la structure d'étrage. Le diagramme correspondant au recuit à 100° C est celui d'un métal recristallisé à très petits grains. Les raies sont ponctuées. Sur ceux qui correspondent aux recuits à 200 et à 600° C seules apparaissent des taches de diagramme de LAUE données par le fond continu du rayonnement émis. Les cristaux ont grossi. Le métal est recristallisé ; il est alors beaucoup plus conducteur.

3. - Influence d'une purification en sodium sur la conductibilité de l'aluminium 99,99⁷⁵ %.

Nous avons observé une augmentation de la conductibilité des fils d'aluminium 99,99⁷⁵ % quand la température de recuit passe de 350 à 400° C (courbe 1, *fig. 4*) ; or, dès 200° C, le métal est parfaitement recristallisé (voir le diagramme de rayons X, *fig. 11*).

D'autre part, nous avons constaté que des plaquettes d'aluminium 99,99⁷⁵ % de deux dixièmes de millimètre d'épaisseur recuites huit jours à 600° C ne contiennent que 0,0002 % de sodium. La teneur des échantillons non traités est de 0,0004 %.

Nous avons mis en évidence cette purification dans l'état solide par des analyses chimiques sur des aluminiums riches en sodium. Des fils de deux aluminiums contenant l'un 0,022 % l'autre 0,0033 % de sodium ont été analysés après un recuit de quatre jours à différentes températures.

TABLEAU III

Teneurs en sodium de deux aluminiums après traitement thermique

Température de traitement	Échantillon 1 Aluminium contenant 0,022 % de sodium	Échantillon 2 Aluminium contenant 0,0033 % de sodium
Non traité	% 0,022	% 0,0033
300° C	0,022	0,0033
400° C	0,015	0,0027
500° C	0,008	0,0013
600° C	0,0075	0,0012

L'examen du tableau III montre que la purification s'amorce à 400° C et se poursuit au-dessus de cette température. De même, la conductibilité des fils d'aluminium 99,99⁷⁵ % passe de $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}} = 920$ à $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}} = 1050$ quand la tempéra-

ture de recuit passe de 350 à 400° C ; elle augmente ensuite jusqu'à la valeur de $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}} = 1150$ pour un recuit à 600° C.

Une autre expérience a confirmé la purification en sodium. Deux plaquettes d'aluminium 99,9975 % de 0,5 mm d'épaisseur ont été recuites les unes huit jours à 600° C, les autres huit jours à 300° C. Des fils étirés à partir de ces plaquettes et recuits quatre jours à 250° C ont donné les conductibilités :

$$C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}} = 1100 \quad \text{dans le premier cas (moyenne de quatre essais)}$$

et :

$$C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}} = 920 \quad \text{dans le second cas (moyenne de deux essais).}$$

Remarquons que cet aluminium de titre 99,9975 % contient au total vingt à vingt-cinq parties pour million d'impuretés ; une purification de deux parties pour million de sodium est déjà importante et peut justifier une augmentation appréciable de la conductibilité.

4. — Étude de la conductibilité d'échantillons d'aluminium laminés à basse température.

Rappelons ici la forme des courbes isothermes où l'on porte en ordonnées la conductibilité à 20,4° K d'un fil recuit à une température T° C pendant un temps t porté en abscisse (fig. 6, 7 et 8). Chaque courbe isotherme présente une montée brusque de la conductibilité dès le temps zéro. Cependant, il faut excepter de cette règle la courbe correspondant au recuit à la température ordinaire qui présente à partir du temps origine jusqu'aux très longues durées une pente lente et régulière. Il se pourrait que le métal ait déjà subi au cours du travail mécanique à température ordinaire un début de transformation invisible à la micrographie. C'est pourquoi nous avons entrepris de préparer des échantillons en utilisant un laminoir dont les cylindres étaient fortement refroidis, et en immergeant l'échantillon après chaque passe de laminage dans de l'azote liquide. Des bandes de 0,5 mm d'épaisseur étaient amenées à 2/10 mm. Toutes les opérations ont été conduites dans une chambre frigorifique à — 15° C. Le métal a été découpé en fines bandes dans de l'azote liquide, où on l'a conservé jusqu'à la mesure.

Nous avons mesuré sur les bandes obtenues le rapport de la résistance à la température de l'azote liquide à la résistance à la température de l'hydrogène liquide. Chaque mesure était effectuée de manière telle que la température de l'échantillon ne dépassait jamais — 100° C. En effet, de l'alcool déposé sur la bande d'aluminium restait toujours à l'état solide. Nous avons construit à cet effet un cryostat où l'échantillon est porté sur une plaquette de plexiglas qui peut basculer autour de son centre. Ainsi, lorsque l'on branche les connexions d'un côté, on laisse tremper l'autre côté de l'échantillon dans de l'azote liquide. Une fois terminées les mesures de résistance à 78° K et à 20,4° K, on laisse l'échantillon s'échauffer jusqu'à la température ordinaire et l'on mesure sa résistance. Les échantillons d'aluminium 99,9975 % donnent un rapport $\frac{R_{78^\circ K}}{R_{20,4^\circ K}} = 7,8$, soit

$$\frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}} = 82 \text{ environ.}$$

Nous avons également effectué sur ces bandes écrouies des traitements de quatre jours aux températures de — 78° C (température de sublimation de la glace carbonique), — 43° C (température de l'équilibre solide-liquide du tétrachloréthane symétrique), — 23° C (température de l'équilibre solide-liquide du tétrachlorure de carbone), et à 0° C. Les bandes d'aluminium étaient conservées dans un tube à essai contenant de l'alcool. Les résultats de ces mesures sont traduits par la courbe de la *figure 13*.

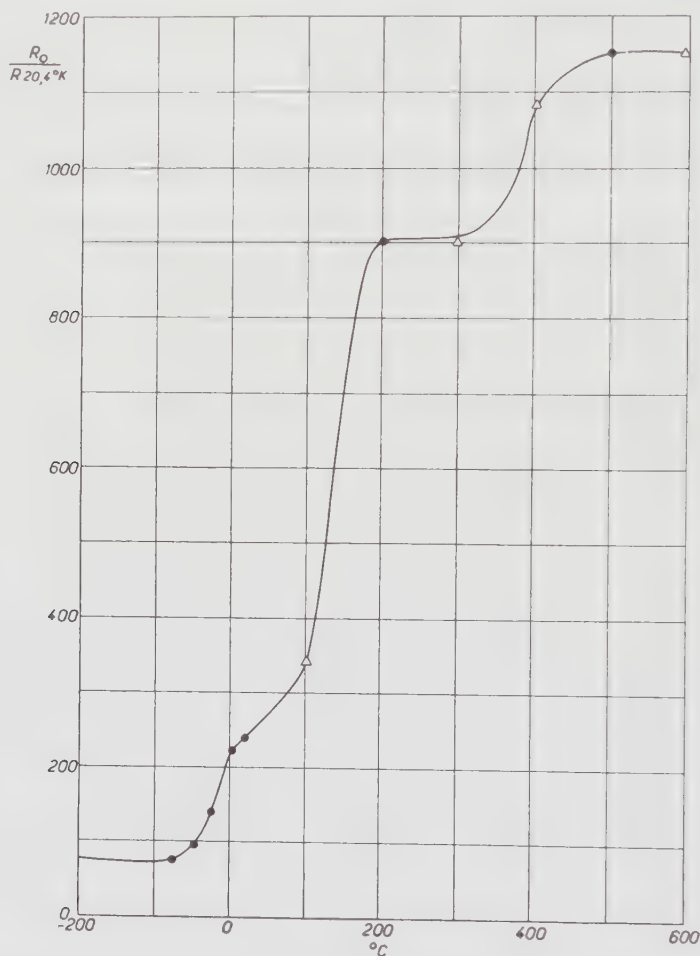


Fig. 13. — Rapport $\frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$ de bandes d'aluminium 99,9975 % laminées à basse température et recuites quatre jours à différentes températures

Les points marqués par des cercles pleins correspondent à des mesures effectives sur des bandes laminées à basse température. Les triangles sont des points de repère relevés d'après la courbe 1, *figure 4*.

Nous voyons que nous partons d'une conductibilité beaucoup plus basse que pour l'écrouissage à température ordinaire, où il se produit une restauration partielle quasi instantanée de la conductibilité. En effet, une bande d'aluminium 99,9975 % laminée à température ordinaire présente une valeur de la conductibilité de $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}} = 190$.

Pour un échantillon écroui à basse température et conservé dans l'azote liquide jusqu'à la mesure, la conductibilité est $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}} = 82$ environ.

Des bandes d'aluminium 2 de titre 99,998²%, préparé par la méthode de la zone fondue) et 6 (de titre 99,99² %), laminées à — 15° C avec immersion dans de l'azote liquide entre chaque passe de laminage, ont également été préparées. Leur conductibilité est également $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}} = 82$ environ.

La valeur de la conductibilité des aluminiums purs fortement écrouis à basse température est donc indépendante de la pureté. L'influence des perturbations créées dans le réseau du métal par le travail mécanique masque totalement l'effet dû aux impuretés.

5. — Conductibilités mesurées sur des bandes d'aluminium recristallisé à gros grains.

Nous avons vu que les fils d'aluminium 99,99⁷⁵ % présentent la conductibilité maximum pour les recuits à 600° C. Des bandes laminées à 96 % et recuites à 600° C donnent les mêmes résultats. Il nous restait à étudier des échantillons recristallisés à gros grains. Nous avons utilisé, pour obtenir des grains plus gros, la méthode dite « du four à translation » [16]. Après passage rapide (1 cm/mn) de l'échantillon dans le four à 550° C, on l'écrouit à 2 % par allongement, on le polit chimiquement pour éliminer l'effet de bord et on le fait passer dans le four à 630° C à la vitesse de 2 cm/h. Cette méthode a été mise au point pour préparer des gros cristaux d'aluminium moins purs et sur des plaques de dimensions plus grandes. Nous avons obtenu des cristaux de dimensions moyennes (2 à 3 cm le long de la bande). Cependant, par rapport au fil polycristallin, le grossissement des cristaux est considérable.

Recuites ensuite quatre jours à 400° C, quatre de ces plaquettes d'aluminium nous ont donné, pour le rapport $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$, les valeurs 1 000, 1 050, 1 020 et 1 100. Nous voyons donc que nous obtenons les mêmes valeurs que pour les échantillons écrouis et recuits directement à haute température. Dans les deux cas, le réseau cristallin a atteint un degré de perfection égal. Cette remarque nous servira beaucoup au cours du chapitre suivant, car nous pourrions considérer que la résistance d'un fil d'aluminium de titre 99,99⁷⁵ % recuit à 400° C et plus dépendra uniquement de deux facteurs : agitation thermique et impuretés chimiques.

6. — Observations sur la cinétique de la recristallisation.

Les courbes de recuits isothermes, *figures* 6, 7 et 8, représentent la conductibilité $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$ de fils d'aluminium recuits à différentes températures pendant un nombre d'heures variable porté en abscisse. On voit que toutes ont un départ très brusque à partir de l'origine des temps, puis l'évolution est plus lente. La résistivité de l'aluminium

99,99⁷⁵ % à 20,4° K, à différents stades de recuits à partir du métal écroui, peut être considérée comme la somme de trois termes :

$$\rho_{20,4^{\circ}\text{K}} = \rho_A + \rho_I + \rho_E.$$

ρ_A : résistivité due à l'agitation thermique ;

ρ_I : résistivité résiduelle due aux impuretés ;

ρ_E : résistivité résiduelle due aux perturbations du réseau provoquées par l'écrouissage.

Dans le cas présent, ρ_A et ρ_I restent constantes. ρ_E varie avec le temps et la température de recuits, au cours de la recristallisation du métal.

Supposons que le métal soit le siège d'une transformation qui, sous l'influence d'un flux de chaleur, élimine un certain type de perturbation influençant ρ_E , les autres types de perturbations restant immobiles par ailleurs, ρ_E diminuera, et si l'on pose X = fraction de volume n'ayant pas subi la transformation, $\rho_E = \text{const} + SX$, S caractérisant l'influence de la perturbation de type considéré sur la résistivité résiduelle :

$$\rho_{20,4^{\circ}\text{K}} = A + SX$$

et, pour la résistance d'un échantillon :

$$R_{20,4^{\circ}\text{K}} = B + S_1X.$$

A et B sont des constantes, c'est-à-dire que, à une valeur de $\rho_{20,4^{\circ}\text{K}}$ (ou de $\frac{R_0}{R_{20,4^{\circ}\text{K}}}$), correspond un état d'avancement de la transformation considérée. Cette transformation est ici la recristallisation. Les variations du rapport $C = \frac{R_0}{R_{20,4^{\circ}\text{K}}}$ avec le temps de recuit à une température donnée sont représentées par les courbes des figures 6, 7 et 8. La pente de la tangente en un point d'une de ces courbes est :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{R_0}{B + S_1X} \right) = \frac{R_0 S_1 \frac{dX}{dt}}{(B + S_1X)^2}.$$

La vitesse de la recristallisation est :

$$v = - \frac{dX}{dt};$$

on peut écrire :

$$\frac{dC}{dt} = \text{const} \times C^2 v.$$

Donc, si l'on considère une famille de courbes de recuits isothermes (fig. 6, 7 et 8), à différentes températures de recuits, la pente de la tangente est proportionnelle à la vitesse de transformation pour une conductibilité donnée. On voit que cette vitesse de recristallisation varie beaucoup avec la température.

7. — Chaleur d'activation de la recristallisation.

On sait que dans le cas des transformations dans l'état solide, on peut admettre la théorie de l'activation d'ARRHÉNIUS selon laquelle seuls les chocs entre constituants actifs (possédant une énergie supérieure à un minimum Q) sont efficaces et font évoluer

la transformation. La fraction de constituants efficaces est $e^{-\frac{Q}{RT}}$, Q étant la chaleur d'activation.

Certaines cinétiques accordent aux transformations liées à la recristallisation la forme d'une réaction du premier ordre. Cependant, la cinétique la plus générale (celle d'AVRAMI) donne une forme mathématique exprimée par une exponentielle $X = e^{-At^\alpha}$. La constante de vitesse K est donnée par la relation de VANT'HOFF :

$$K = B e^{-\frac{Q}{RT}}.$$

On peut écrire :

$$v = -\frac{dX}{dt} = D e^{-\frac{Q}{RT}},$$

$$\frac{dX}{dt} = -A \alpha t^{\alpha-1} X = \frac{\alpha}{t} X \log X.$$

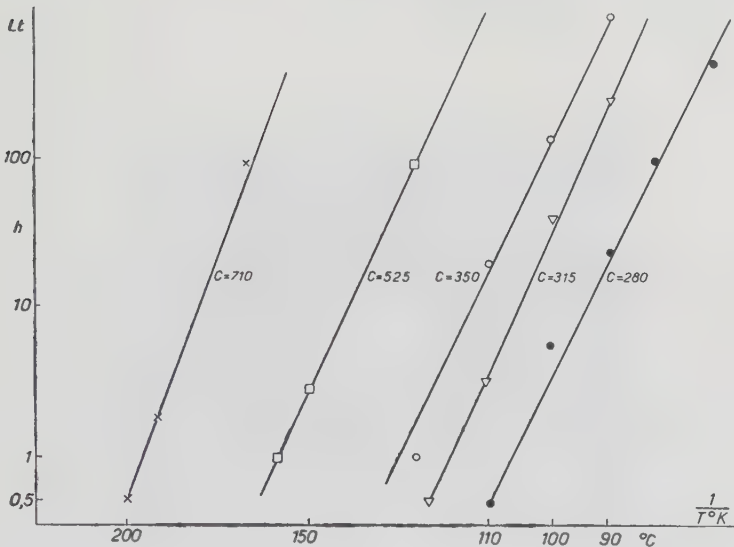


Fig. 14. — Aluminium 99,9975 %, énergie d'activation de la recristallisation.

On a porté en ordonnée le logarithme du temps t nécessaire, au cours d'un recuit à une température $T^\circ K$, pour atteindre un rapport $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$ déterminé. On a porté en abscisse les valeurs de $\frac{1}{T}$. La pente commune des droites est proportionnelle à l'énergie d'activation de la recristallisation

Si l'on fixe X (ou la conductibilité) à une valeur donnée :

$$v = D e^{-\frac{Q}{RT}} = -E \frac{\alpha}{t},$$

$$\log t = -\frac{Q}{RT} + \text{const},$$

A, B, D et E sont des constantes. Si l'on trace la courbe $\log$ de (t) en fonction de $\frac{1}{T}$, t est le temps de recuit au bout duquel on a atteint une conductibilité donnée $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$ pour un fil écroui placé à une température de $T^\circ K$, on peut fixer plusieurs valeurs de $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$ qui donnent des droites parallèles (courbes de la fig. 14) dont la pente commune est proportionnelle à Q .

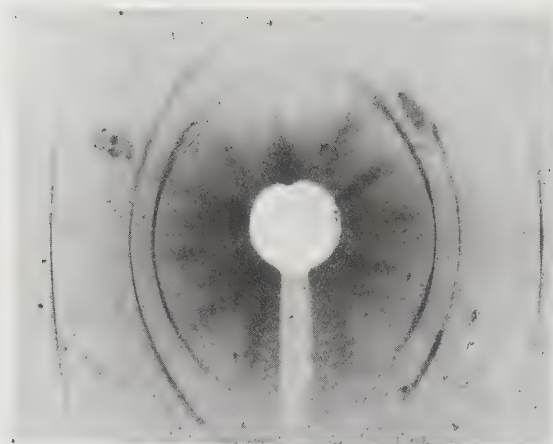


Fig. 15. — Fil écroui

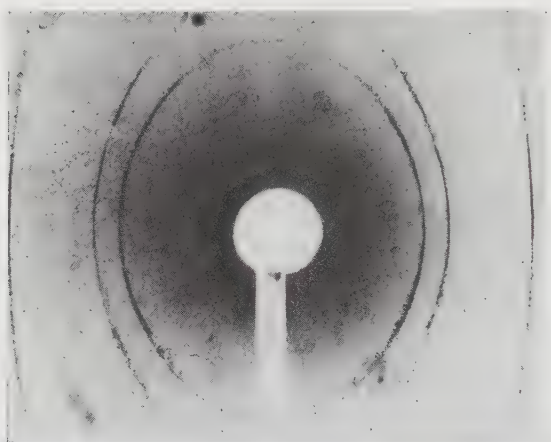


Fig. 16. — Fil recuit
à 2000° C

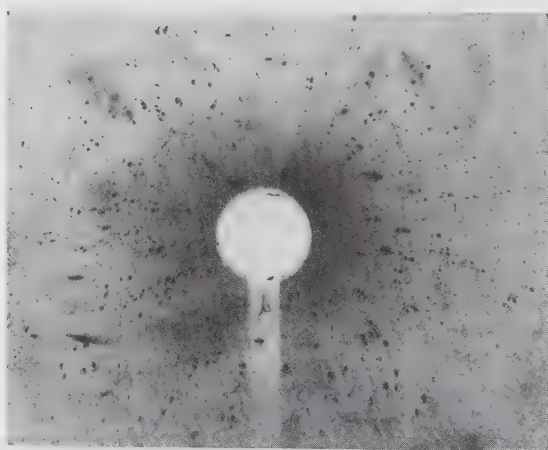


Fig. 17. — Fil recuit à 600° C

On trouve $Q = 60\,000$ cal/mol pour les conductibilités supérieures à $C = 280$.

Pour les conductibilités comprises entre $C = 190$ et $C = 280$, le tracé des droites analogues à celle de la fig. 14 est trop imprécis pour vérifier s'il existe une énergie d'activation.

C. — ÉTUDE DE LA RECRISTALLISATION DES ALUMINIUMS DE TITRE CONVENTIONNEL 99,99² % (Aluminiums 5 et 6 du tableau d'analyse).

La conductibilité la plus élevée est obtenue pour les recuits à 400° C (fig. 4, courbes 2 et 3). De la température ordinaire à 400° C, on observe une seule montée de la conductibilité qui correspond à la recristallisation. Les diagrammes de rayons X (fig. 15 à 17) montrent que le long de la partie montante de la courbe correspondant à l'aluminium 6 du tableau d'analyse, le métal recristallise. Les courbes de croissance de la conductibilité (fig. 18) avec le temps de recuit à température fixe ont la même allure que pour l'aluminium 99,99⁷⁵ %. Elles permettent de tracer les droites $\log(t) = f \frac{1}{T}$ dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation de la recristallisation. On trouve $Q = 30$ à 35 000 cal/mol (fig. 19).

Comme pour l'aluminium 99,99⁷⁵ %, nous avons préparé des bandes écrouies à 96 % par laminage et recristallisées à gros grains. Après trois essais, nous avons trouvé la valeur $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}} = 450$. Cette valeur est voisine de celle que l'on obtient pour le recuit des fils à 600° C. En effet, au cours des opérations de grossissement du grain, l'échantillon est porté pendant plusieurs heures à 600° C. Il est donc normal d'obtenir la valeur de C pour un recuit à 600° C.

Diagrammes de rayons X relatifs à des fils d'aluminium 99,99² % (aluminium 6) recuits quatre jours à différentes températures (fig. 15, 16, 17).

D. — ÉTUDE DE L'ANOMALIE DES COURBES 2 et 3 (fig. 4) INTERPRÉTATION DU MAXIMUM A L'ABSCISSE 400° C

La conductibilité pour un recuit à 600° C est plus faible que pour un recuit à 400° C. On avait déjà observé [14] pour l'aluminium de même provenance une anomalie analogue, vers 400° C, dans la courbe de l'allongement à la rupture en fonction de la température d'un recuit de trente minutes.

C'est à une impureté de l'aluminium que nous imputons ce phénomène. On sait en effet qu'une impureté ne joue pas le même rôle sur la conductibilité à l'état de solution solide et à l'état de précipité. L'atome étranger influence plus la conductibilité à l'état de soluté. Parmi les impuretés de l'aluminium, le fer a une très faible solubilité à 400° C, et une solubilité plus forte à 600° C. A 400° C, 20 p.p.m. de fer sont solubles dans l'aluminium [17].

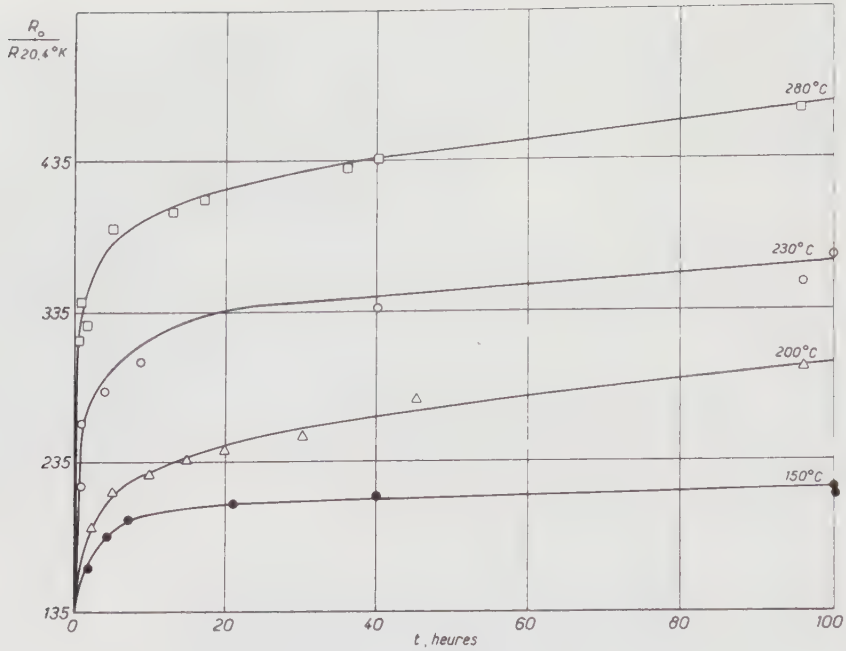


Fig. 18. — Variations du rapport $\frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$ en fonction du temps de recuit d'un fil d'aluminium 6 (99,998 %) à différentes températures

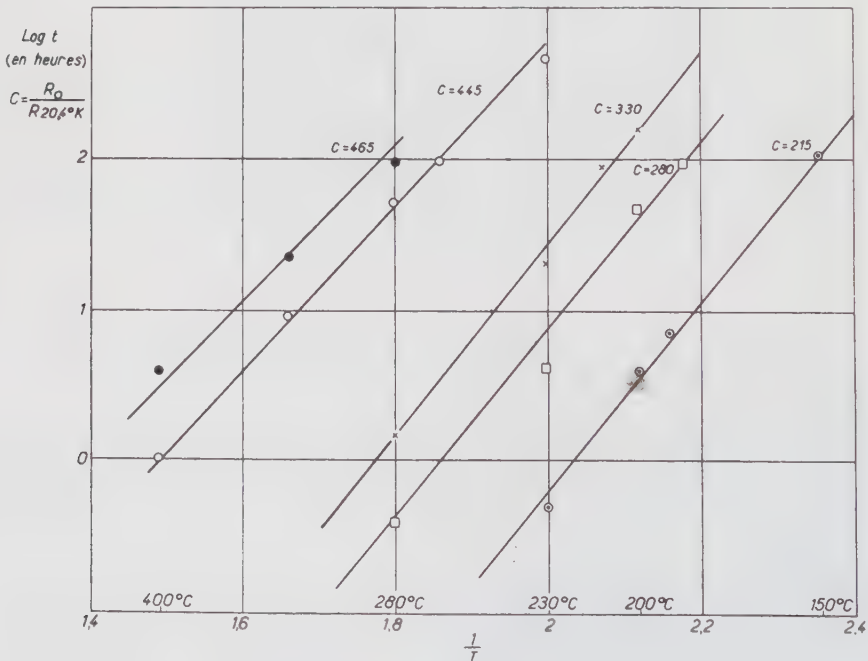


Fig. 19. — Aluminium 6 (99,998 %) — Énergie d'activation de la recristallisation
On a porté en ordonnées de logarithme du temps t nécessaire au cours d'un recuit à une température $T^\circ K$, pour atteindre une valeur du rapport $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$ - déterminée. En abscisse, on a porté les valeurs de $\frac{1}{T}$.
La pente commune des droites est proportionnelle à l'énergie d'activation de la recristallisation

Nous avons constaté que les échantillons les plus purs ne présentent pas l'anomalie. Par contre, la chute relative de conductibilité entre les recuits à 400° C et à 600° C est d'autant plus forte que la teneur en fer est plus importante par rapport à la teneur totale en impuretés. Le tableau IV a été établi pour les aluminiums 99,99² % (6), 99,990 % (7) et 99,98 % (8).

TABLEAU IV

Nomenclature des aluminiums	(6) 99,99 ² %	(7) 99,990 %	(8) 99,98 %
Rapport des résistances : $C_1 = \frac{R_0}{R_{20,4^{\circ}\text{K}}}$ pour les fils recuits à 400° C	520	445	270
Rapport des résistances : $C_2 = \frac{R_0}{R_{20,4^{\circ}\text{K}}}$ pour les recuits à 600° C	420	345	260
Rapport $\frac{C_1}{C_2}$	1,24	1,29	1,04
Teneur en fer (en p.p.m.)	25	35	20
Teneur totale en impuretés (en p.p.m.)	80	100	200

Les deux aluminiums 6 et 7 sont de pureté voisine; et la chute de conductibilité est sensiblement plus importante pour le 7 qui contient plus de fer. Par contre, pour l'aluminium 8, elle est faible ; il ne contient que peu de fer par rapport à la teneur totale en impuretés.

D'autres expériences nous ont montré qu'il faut imputer à la présence de fer l'anomalie observée. Des alliages ont été préparés à partir d'aluminium 99,99² % (6), contenant des quantités variables d'une des impuretés principales de nos aluminiums. Nous en avons préparé des fils que nous avons recuits à 400° C ou à 600° C pendant quatre jours, et nous avons mesuré leur conductibilité à 20,4° K. L'impureté ajoutée a été dosée pour chaque alliage après la coulée. Dans chaque cas, nous avons préparé un alliage mère que nous avons dilué plusieurs fois. Les tableaux (V, VI et VII) rendent compte des résultats.

TABLEAU V

Alliages Al-Fe

Teneur en fer en p.p.m.	Rapport des résistances :		Rapport $\frac{C_{400^{\circ}}}{C_{600^{\circ}}}$
	$C = \frac{R_0}{R_{20,4^{\circ}K}}$ pour les alliages recuits à		
	400° C	600 C°	
Aluminium 6 contenant 25 p.p.m.	520	420	1,24
80	440	176	1,9
145	300	115	2,6
256	274	77	3,7
485	234	45	5,7
940	234	40,2	5,8

On voit que, sauf pour les alliages Al-Fe, le rapport $\frac{C_{400^{\circ}C}}{C_{600^{\circ}C}}$ reste stationnaire puis diminue au fur et à mesure que l'on augmente la teneur en impureté (Cu ou Si). Pour les Al-Fe, au contraire, le rapport augmente dans des proportions considérables lorsqu'on augmente la teneur en fer. C'est donc que pour les recuits à 600° C le fer ne se trouve pas dans le même état que pour les recuits à 400° C. Nous avons supposé que le fer était à l'état de précipité pour les recuits à 400° C et à l'état dissous pour les recuits à 600° C.

TABLEAU VI

Alliages Al-Cu

Teneur en cuivre en p.p.m.	Rapport des résistances :		Rapport $\frac{C_{400^{\circ}}}{C_{600^{\circ}}}$
	$C = \frac{R_0}{R_{20,4^{\circ}K}}$ pour les alliages recuits à		
	400° C	600° C	
Aluminium 6 contenant 5 p.p.m.	520	420	1,24
64	390	312	1,25
173	264	241	1,12

TABLEAU VII

Alliages Al-Si

Teneur en silicium en p.p.m.	Rapport des résistances : $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$ pour les alliages recuits à		Rapport $\frac{C_{400^\circ C}}{C_{600^\circ C}}$
	400° C	600° C	
Aluminium 6 contenant 40 p.p.m. Si	520	420	1,24
136	292	232	1,25
193	195	180	1,08
464	97	87,5	1,1
1050	45	45,2	1,0

Nous avons essayé si un revenu à 400° C pouvait permettre le retour au rapport

$$\frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}} = 520 \text{ pour un fil d'aluminium 6 recuit à } 600^\circ \text{ C :}$$

Rapport à $\frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$ pour	Fil recuit à 600°	Fil recuit à 600° et revenu un mois à 400° C	Fil recuit à 600° et revenu deux mois à 400° C
Premier essai.	420	480	505
Deuxième essai.	420	475	480

On voit qu'il faut un très long revenu pour faire remonter la conductibilité à une valeur proche de celle que l'on obtient pour les recuits à 400° C $\left(C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}} = 520 \right)$.

E. — CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence des phénomènes de recristallisation sur la conductibilité de trois aluminiums purs. Nous avons vu que celle-ci (définie par le rapport $\frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$ des résistances à température ordinaire et à la température de l'hydrogène liquide) varie entre deux limites pour un échantillon donné. La limite inférieure est

obtenue pour les bandes laminées à basse température et conservées dans de l'azote liquide. Elle correspond à un métal fortement écroui ; en conséquence, elle est indépendante de la pureté. La limite supérieure est obtenue pour les échantillons parfaitement recristallisés, quelle que soit la grosseur finale des grains. Elle dépend étroitement de l'état de pureté du métal et peut servir à classer les aluminiums. Nous verrons dans le chapitre suivant que l'on peut préciser et améliorer ce mode de classement par des mesures de conductibilité aux températures de l'hélium liquide. Nous éliminons ainsi pour les échantillons parfaitement recristallisés deux causes de limitation du libre parcours moyen des électrons : l'agitation thermique et les perturbations créées par le travail mécanique. Nous serons donc dans les meilleures conditions pour étudier l'influence des impuretés.

Au cours de cette étude de la recristallisation des aluminiums purs, nous avons constaté une purification de l'aluminium 99,99⁷⁵ % en sodium pour des recuits à des températures supérieures à 400° C. Nous avons également observé une influence spécifique de l'impureté fer dans les aluminiums 99,99² % due à la très faible limite de solubilité du fer dans l'aluminium à 400° C. Nous avons obtenu une expression de la vitesse de recristallisation au cours d'un recuit isotherme; le tracé des courbes isothermes nous a permis de calculer, pour deux aluminiums, une énergie d'activation que nous attribuons au phénomène de recristallisation.

ÉTUDE DE LA RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE DES ALUMINIUMS PURS AUX TRÈS BASSES TEMPÉRATURES RELATIONS AVEC L'ÉTAT DE PURETÉ

On sait que la résistance électrique d'un métal « idéal » exempt d'impuretés et d'imperfections devrait être nulle au voisinage du zéro absolu [18]. Un métal réel présente une résistance électrique à ces températures ; c'est ce que l'on appelle la résistance résiduelle ; elle est provoquée par la présence d'impuretés ou de déformations provoquées par le travail mécanique et on la suppose indépendante de la température.

Si l'on élève la température de la mesure, les atomes du métal se mettent à vibrer ; l'agitation thermique ainsi créée limite le libre parcours moyen des électrons en mouvement sous l'effet du potentiel électrique. On voit apparaître une seconde composante de la résistance, appelée résistance « idéale », qui vient s'ajouter à la résistance résiduelle.

La résistance résiduelle d'échantillons parfaitement recristallisés à la suite d'un recuit prolongé, nous servira, au cours de ce chapitre, à caractériser l'état de pureté des aluminiums. Pratiquement, la résistance d'un métal reste constante entre 2,2° K et 4,2° K (températures limites des mesures dans l'hélium liquide). C'est cette valeur que nous choisirons pour la résistance résiduelle.

Les théories de la résistance électrique ont été élaborées pour les métaux monovalents [19]. Pour les basses températures, $T \ll \theta_D$ (θ_D étant la température caractéristique de DEBYE), on trouve une variation de la résistance idéale proportionnelle à T^5 . GRUNEISEN [20] a trouvé que pour de nombreux métaux simples la résistivité est donnée par :

$$\rho = AT^5 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}$$

qui tend vers $124,4 AT^5$ quand $T \ll \theta$ (θ est une température caractéristique proche de θ_D). Cependant, la loi en T^5 n'est pas vérifiée dans le cas des métaux non monovalents

En exprimant la loi de MATTHIESSEN :

$$\rho_T = \rho_r + \rho_i$$

ρ_r : résistivité résiduelle ;

ρ_i : résistivité « idéale » ;

ρ_T : résistivité mesurée à la température $T^\circ \text{K}$,

nous voyons que, si nous considérons ρ_r comme constant, nous aurons ρ_i en retranchant de ρ_T , résistivité mesurée à la température T , la valeur ρ_r de la résistivité constante aux températures de l'hélium liquide.

Si nous posons :

$$\rho_i = KT^\alpha,$$

la courbe $\text{Log}(\rho_i) = f(\text{Log } T)$ doit être une droite de pente α . En pratique, dans la plupart des cas, α est inférieur à 5.

A. — VARIATION DE LA CONDUCTIBILITÉ AVEC LA TEMPÉRATURE DE LA MESURE POUR DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS D'ALUMINIUMS PURS! CONVENABLEMENT RECUITS

Nous avons étudié des échantillons des neuf aluminiums dont les résultats des analyses ont été donnés dans le tableau I du chapitre premier. Pour chacun, nous avons préparé des fils que nous avons recuits quatre jours à 400°C . L'étude du chapitre III nous avait montré, pour les aluminiums 5 et 6 de titre conventionnel 99,99% (et nous l'avons vérifié pour les autres aluminiums étudiés dans le présent chapitre), que la température de recuit de 400°C est celle qui donne le rapport $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ \text{K}}}$ le plus élevé. Une exception doit être faite pour l'aluminium 99,9975% (aluminium 3) qui a été recuit à 600°C , puisque la conductibilité $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ \text{K}}}$ passe de 1050 pour le recuit à 400°C à 1150 pour le recuit à 600°C (voir chap. III).

Pour les fils des différents échantillons ainsi traités, on a mesuré la conductibilité (c'est à-dire le rapport $\frac{R_0}{R_{T^\circ \text{K}}}$) aux températures données par l'azote liquide (entre 63°K et 78°K) l'hydrogène liquide (entre 14°K et $20,4^\circ \text{K}$) et l'hélium liquide (entre $2,2^\circ \text{K}$ et $4,2^\circ \text{K}$) [21]. Nous avons exposé, au cours du chapitre III, que l'on obtient les températures intermédiaires entre les températures limites indiquées en maintenant au-dessus du liquide une pression partielle qui est fonction de la température.

Les courbes des figures 20 et 21 rendent compte des résultats. Les deux figures n'ont pas la même échelle de conductibilité. La première représente les courbes correspondant aux aluminiums 1, 2, 3 et 6 de titres respectifs 99,999% ; 99,998% ; 99,9975% et 99,99% . La seconde les aluminiums 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9. Ces numéros correspondent à la nomenclature du tableau d'analyse. On voit tout de suite que, en éliminant presque

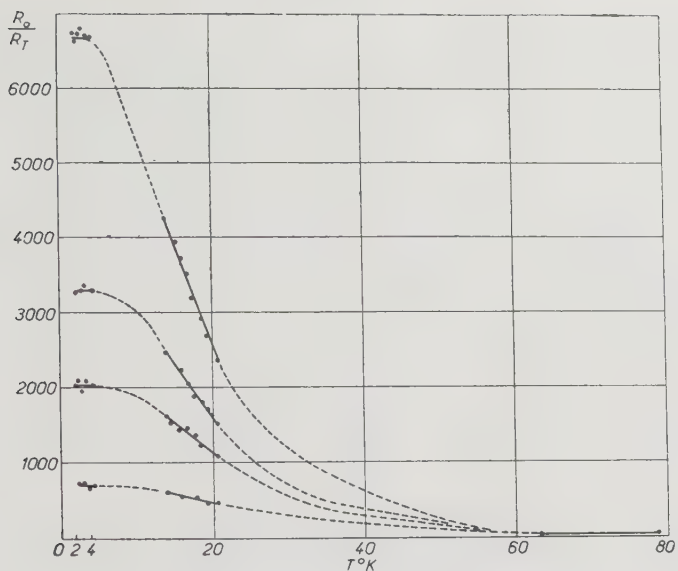


Fig. 20. — Variation de la conductibilité (exprimée par le rapport $\frac{R_0}{R_{T^{\circ}K}}$) avec la température de la mesure
 Les courbes sont relatives (de bas en haut) aux aluminiums :
 6, de titre 99,99² % ; 3, de titre 99,99⁷⁵ % ; 2, de titre 99,998 % ; 1, de titre 99,999 %

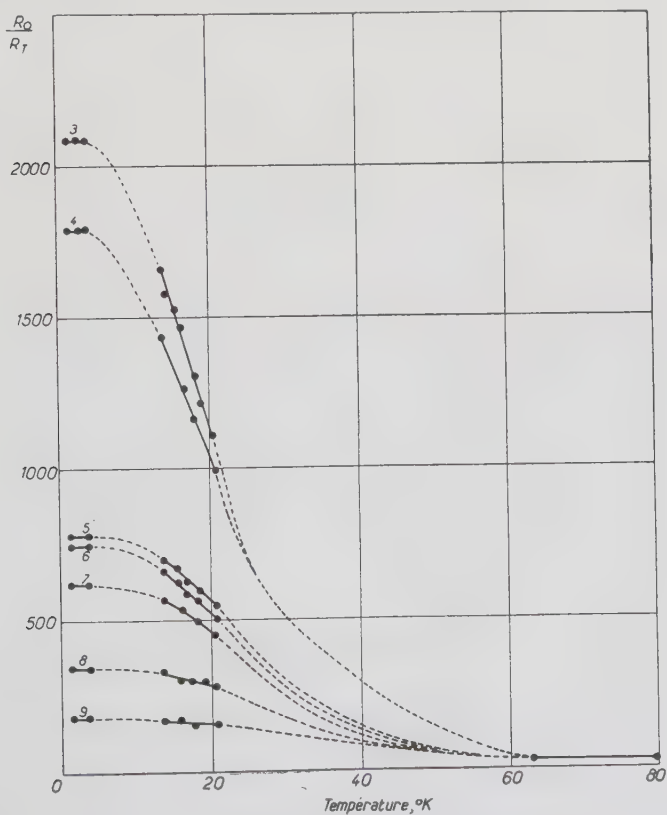


Fig. 21. — Variation de la conductibilité (exprimée par le rapport $\frac{R_0}{R_{T^{\circ}K}}$) avec la température de la mesure
 Les courbes sont relatives (de bas en haut) aux aluminiums de titre :
 99,96⁵ % ; 99,98 % ; 99,99 % ; 99,99² % (aluminiums 5 et 6) ; 99,99⁸⁵ % ; 99,99⁷⁵ %.
 Les numéros des courbes correspondent à ceux du tableau d'analyse (Tabl. I du chap. premier)

totalement l'agitation thermique, on améliore encore la valeur du critère de pureté. En effet, alors que, par exemple, les valeurs de la conductibilité à 20,4° K passent seulement du simple au double de l'aluminium 6 (99,99² %) à l'aluminium 3 (99,99⁷⁵ %) d'une part, et de l'aluminium 3 à l'aluminium 1 (99,999² %) d'autre part, à 4° K elles passent du simple au triple si l'on compare les mêmes qualités de métal.

Les aluminiums 1 et 2 ont été préparés par la méthode dite « de la zone fondue » au Laboratoire de Vitry [22]. La matière première était respectivement les aluminiums 4 et 6. La *figure 20* montre donc la purification opérée par cette méthode. Nous avons pris pour chacun des aluminiums 1 et 2 des échantillons qui nous donnaient la meilleure conductibilité à 20,4° K. Celle-ci varie à cette température entre :

$$\frac{R_0}{R_{20,4^\circ \text{K}}} = 1850 \text{ à } 2250 \quad \text{pour les échantillons d'aluminium 1}$$

et :

$$\frac{R_0}{R_{20,4^\circ \text{K}}} = 1400 \text{ à } 1500 \quad \text{pour les échantillons d'aluminium 2.}$$

Ces chiffres sont valables pour les échantillons pris à la tête du lingot.

Aux températures données par l'azote liquide, les différences ne sont pas visibles aux échelles choisies. Elles existent cependant et l'on passe de :

$$\frac{R_0}{R_{78^\circ \text{K}}} = 10,5 \quad \text{et} \quad \frac{R_0}{R_{63^\circ \text{K}}} = 21 \quad \text{pour l'aluminium 9 (99,9⁶⁵ \%)}$$

à :

$$\frac{R_0}{R_{78^\circ \text{K}}} = 12 \quad \text{et} \quad \frac{R_0}{R_{63^\circ \text{K}}} = 26,5 \quad \text{pour l'aluminium 1 (99,999² \%).}$$

Nous constatons, comme nous l'avions annoncé, que la conductibilité est constante aux températures de l'hélium liquide, et ceci à ± 1 % (précision des mesures), et quelle que soit la pureté. Nous avons donc admis que les valeurs trouvées correspondent aux valeurs de $C_r = \frac{R_0}{R_r}$; R_r : résistance résiduelle du fil mesuré. D'après les remarques précédentes, nous considérerons dans la suite que cette valeur de C_r (ou son inverse $\frac{R_r}{R_0}$) pour les aluminiums convenablement recuits, caractérise l'état de pureté du métal.

B. — VARIATION DE LA « RÉSISTANCE IDÉALE » AVEC LA TEMPÉRATURE

Nous avons vu que l'on obtient la résistance idéale à une température $T^\circ \text{K}$ en retranchant de la résistance mesurée à cette température, la valeur de la résistance résiduelle. L'erreur faite sur sa détermination est assez élevée. C'est pour les aluminiums les plus purs que l'on connaît la résistance idéale avec le plus de précision (la résistance résiduelle est très faible dans ce cas).

Les températures comprises entre le point triple (13,96° K) et le point d'ébullition (20,38° K) de l'hydrogène sont connues avec une erreur de $\pm 0,05^\circ$.

Nous avons tracé (fig. 22) les courbes $\text{Log} \left(\frac{R_T}{R_0} \right) = f(\text{Log } T)$. La pente de ces droites est constante pour tous les aluminiums, elle est voisine de 3,1. C'est le coefficient α de l'expression $R_T = KT^\alpha$. Sur de très nombreux essais faits sur des métaux de différentes puretés, il apparaît que α est indépendant de la pureté. Les mesures sur les aluminiums

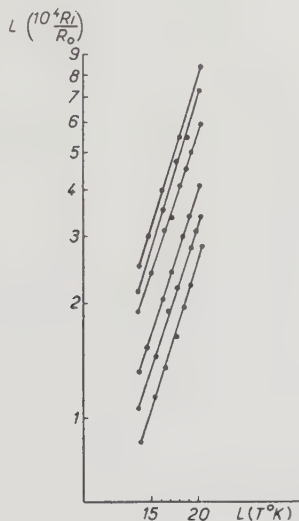


Fig. 22. — Variations du logarithme de la résistance idéale en fonction du logarithme de la température de la mesure de la résistance totale

Les six droites sont relatives aux aluminiums (de bas en haut) :
 99,9992 %, aluminium 1 ; 99,9982 %, aluminium 2 ; 99,9975 %, aluminium 3 ; 99,992 % aluminium 6 ;
 99,98 %, aluminium 8 et 99,965 %, aluminium 9.

purifiés par la méthode de la zone fondue (qui donnent une meilleure précision) nous ont donné :

$$\alpha = 3,1 \pm 0,1.$$

Le tableau VIII donne les équations qui expriment le rapport $\frac{R_T}{R_0}$ pour les fils d'aluminium des neuf qualités étudiées entre 14° K et 20, 4° K (pour l'aluminium 1, nous avons donné deux extrêmes) :

$$\frac{R_T}{R_0} = \frac{R_r}{R_0} KT^{3,1}.$$

Rappelons que ces équations sont établies pour $14^\circ \text{ K} \leq T \leq 20,4^\circ \text{ K}$ et remarquons que si l'on faisait $T \leq 4$, le terme $KT^{3,1}$ serait négligeable par rapport à $\frac{R_r}{R_0}$. Ceci justifie l'hypothèse selon laquelle la résistance résiduelle est la résistance mesurée à 4,2° K.

TABLEAU VIII

ÉCHANTILLON ALUMINIUM	ÉQUATIONS	TITRE CONVENTIONNEL
		%
1	$a) \frac{R_T}{R_0} = 1,492 \cdot 10^{-4} + 2,4 \cdot 10^{-8} T^{3,1}$ $b) \frac{R_T}{R_0} = 2,175 \cdot 10^{-4} + 2,75 \cdot 10^{-8} T^{3,1}$	99,999 ²
2	$\frac{R_T}{R_0} = 3,03 \cdot 10^{-4} + 3,0 \cdot 10^{-8} T^{3,1}$	99,998 ²
3	$\frac{R_T}{R_0} = 4,85 \cdot 10^{-4} + 3,6 \cdot 10^{-8} T^{3,1}$	99,997 ⁵
4	$\frac{R_T}{R_0} = 5,6 \cdot 10^{-4} + 3,6 \cdot 10^{-8} T^{3,1}$	99,996 ⁵
5	$\frac{R_T}{R_0} = 13,1 \cdot 10^{-4} + 4,05 \cdot 10^{-8} T^{3,1}$	99,99 ²
6	$\frac{R_T}{R_0} = 13,5 \cdot 10^{-4} + 5,2 \cdot 10^{-8} T^{3,1}$	99,99 ²
7	$\frac{R_T}{R_0} = 16,25 \cdot 10^{-4} + 5,45 \cdot 10^{-8} T^{3,1}$	99,990
8	$\frac{R_T}{R_0} = 29,2 \cdot 10^{-4} + 6,75 \cdot 10^{-8} T^{3,1}$	99,98
9	$\frac{R_T}{R_0} = 55,7 \cdot 10^{-4} + 7,75 \cdot 10^{-8} T^{3,1}$	99,96 ⁵

C. — INFLUENCE SPÉCIFIQUE DE CHACUNE DES IMPURETÉS FONDAMENTALES SUR LA RÉSISTANCE RÉSIDUELLE DES ALUMINIUMS

Nous avons établi que la valeur de la résistance résiduelle d'un échantillon d'aluminium parfaitement recristallisé caractérise son état de pureté en donnant un chiffre global. Dans ce paragraphe, nous étudierons l'influence de chaque impureté fondamentale (Cu, Zn, Si, Fe).

Les atomes d'une impureté produisent dans le métal des défauts qui limitent le libre parcours moyen des électrons. Il se crée ainsi une composante de la résistivité résiduelle [23]. Si l'on admet l'additivité des composantes de la résistance, la résistivité

résiduelle d'un métal bien cristallisé sera la somme des composantes dues à chacune des impuretés. Pour une impureté i , la résistivité résiduelle correspondante sera :

$$\rho_{r_i} = n_i Q_i$$

n_i : nombre d'atomes de i par centimètre cube d'aluminium ;

Q_i : coefficient de proportionnalité.

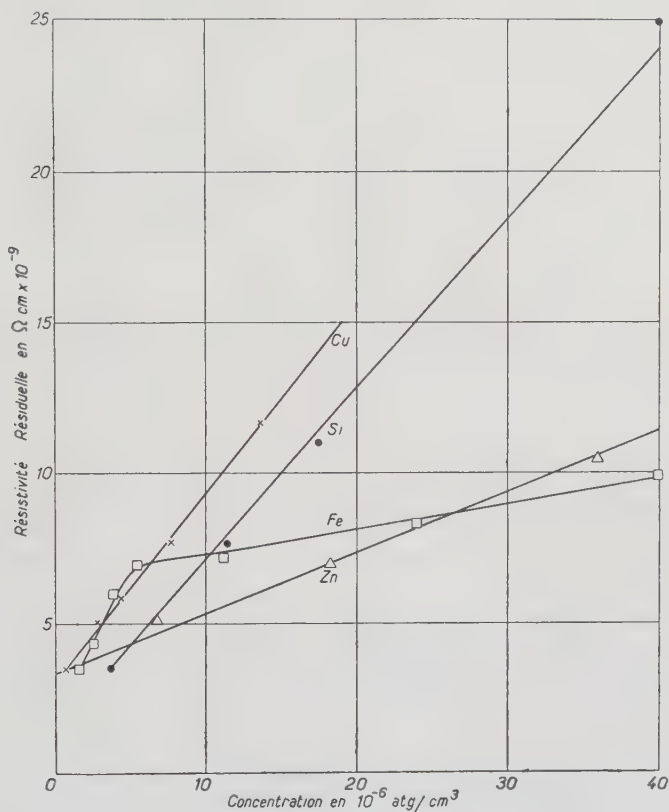


Fig. 23. — Variations de la résistivité résiduelle en fonction de la teneur en atomes étrangers (Cu, Si, Fe, Zn).
La pente de chaque droite caractérise l'influence de l'impureté considérée sur la résistivité résiduelle

La résistivité résiduelle totale sera :

$$\rho_r = \sum \rho_{r_i} = \sum Q_i n_i.$$

Nous avons préparé à partir de l'aluminium 99,99² % (aluminium 6), des alliages à teneurs variables en fer, cuivre, silicium et zinc. Les courbes de la figure 23 représentent les variations de la résistivité résiduelle (mesurée sur un fil recuit quatre jours à 400° C), en fonction du nombre d'atomes/gramme de chaque impureté par centimètre cube d'aluminium. Sauf pour le fer, les courbes sont des droites dont la pente est proportionnelle aux coefficients Q_i . Le point de départ de la courbe correspondant à une impureté a pour ordonnée la valeur de la résistivité résiduelle de l'aluminium 99,99² % et pour abscisse sa teneur en cette impureté.

La courbe relative au fer a une forme particulière due à la faible solubilité de cette impureté dans l'aluminium à 400° C. Pour les faibles teneurs, la proportion d'atomes de fer se trouvant à l'état dissous est relativement forte, alors que pour les teneurs plus élevées elle devient négligeable. Nous avons déjà observé au chapitre III une anomalie due à la faible solubilité du fer.

La composante de la résistivité résiduelle relative à chaque impureté est, pour 1 atome/g par centimètre cube d'aluminium, donnée par le tableau IX :

TABLEAU IX

RÉSISTIVITÉ RÉSIDUELLE	Rayon atomique de chaque impureté dans l'aluminium
	Å
$\rho_{Fe} = 7 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$	1,24
$\rho_{Cu} = 6,1 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$	1,28
$\rho_{Si} = 5,1 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$	1,34
$\rho_{Zn} = 2,5 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$	1,37

La résistivité ρ_{Fe} a été calculée pour les faibles teneurs en Fe.

Le rayon atomique de l'aluminium est de 1,43 Å; on voit que le zinc, dont le rayon atomique est proche de celui de l'aluminium, a une faible influence sur la résistivité résiduelle et que plus le rayon atomique de l'impureté est éloigné de la valeur 1,43 Å, plus la résistivité résiduelle créée est importante.

Nous sommes en mesure, pour les aluminiums dont nous connaissons bien les analyses, de calculer une résistance résiduelle en se fondant sur les résultats résumés dans le tableau I, chapitre premier. Cette résistance sera la somme des composantes relatives aux impuretés fer, cuivre, silicium et zinc; elle sera plus faible que la résistance mesurée puisque le calcul néglige des impuretés décelées (N, Na, terres rares). Le tableau suivant donne les résultats en conductibilités (rapport $\frac{R_0}{R_r}$ de la résistance à température ordinaire à la résistance résiduelle) (tableau X).

On constate une bonne concordance pour les aluminiums 3 (99,99⁷⁵ %), 6 (99,99² %), 8 (99,98 %) et 9 (99,96⁵ %). Ceci montre la valeur des méthodes d'analyses que nous avons employées. Non seulement nos mesures confirment le classement établi par les titres conventionnels, mais il est possible, pour les échantillons dont les analyses sont bien connues, de calculer une valeur approximative de la résistance résiduelle.

Pour les échantillons 1 et 2 préparés par la méthode de la zone fondue [22], la conductibilité calculée est environ le double de la conductibilité mesurée. Ces aluminiums sont plus riches en azote que les autres; nous n'avons pas tenu compte de cette impureté dans nos calculs; elle peut influencer considérablement la conductibilité de ces métaux où elle est relativement abondante par rapport à l'ensemble des impuretés.

TABLEAU X

Échantillon		Rapport mesuré des résistances : $\frac{R_0}{R_r} = \frac{R_0}{R_{42^0 \text{ K}}}$ (Rapport de la résistance à température ordinaire et de la résistance résiduelle mesurée)	Rapport calculé $\frac{R_0}{R_r}$ (Rapport de la résistance à température ordinaire et de la résistance résiduelle calculée en posant) : $\frac{R_r}{R_0} = \left(\frac{R_r}{R_0}\right)_{\text{Cu}} + \left(\frac{R_r}{R_0}\right)_{\text{Fe}}$ $+ \left(\frac{R_r}{R_0}\right)_{\text{Si}} + \left(\frac{R_r}{R_0}\right)_{\text{Zn}}$
1	99,999 ²	6 700	12 à 15 000
2	99,998	3 300	6 500 à 7 000
3	99,997 ⁵	2 050 à 2 200	2 500 à 3 000
6	99,99 ²	740	800 à 900
8	99,98	345	470 à 520
9	99,96 ⁵	180	200 à 250

D. — DÉTERMINATION D'UN TITRE CONVENTIONNEL POUR LES ALUMINIUMS DONT ON CONNAIT LA RÉSISTANCE RÉSIDUELLE

Le titre conventionnel des aluminiums 99,997⁵ %, 99,99² %, 99,96⁵ % et 99,98 % est obtenu en retranchant de cent les teneurs en pourcentage des impuretés du tableau d'analyse.

Si nous représentons la résistance résiduelle (exprimée par le rapport $\frac{R_{42^0 \text{ K}}}{R_0}$) en fonction du nombre total de parties pour million d'impuretés, nous pouvons tracer une droite qui passe très près des points représentatifs des quatre aluminiums et par l'origine commune des abscisses et des ordonnées (en effet, la résistance résiduelle d'un métal parfaitement pur est supposée nulle) (courbe *fig. 24*).

Cette courbe permet d'attribuer un titre conventionnel aux aluminiums dont on connaît la résistance résiduelle. Ainsi, pour l'aluminium 2 préparé par la méthode de la zone fondue, pour lequel $\frac{R_{42^0 \text{ K}}}{R_0} = 3 \cdot 10^{-4}$, nous trouvons environ 20 p.p.m. d'impuretés, ce qui correspondrait à un titre 99,998 % (par analyse, nous trouvons 16 p.p.m. en tout). Pour l'aluminium 1, nous trouvons 8 p.p.m. au total, soit un titre de 99,999² % (par analyse nous trouvons 10 à 12 p.p.m. en tout, mais avec une très grande imprécision).

Cette détermination d'un titre conventionnel à l'aide d'une méthode physique est fort imprécise. En effet, nous avons vu que chaque impureté a une influence quantitative spécifique. Le titre conventionnel ainsi défini n'est qu'approximatif ; on suppose en effet que les impuretés fondamentales des différents aluminiums restent les mêmes,

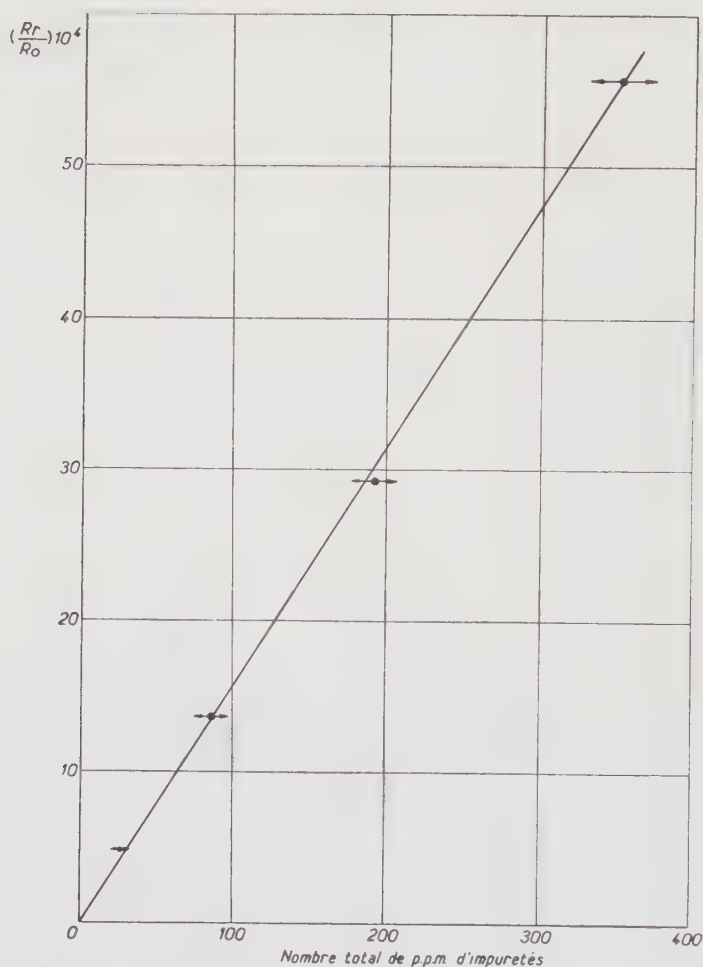


Fig. 24. — Détermination d'un titre conventionnel pour les aluminiums dont les analyses sont incomplètes.

Droite représentant les variations de la résistance résiduelle en fonction du nombre total de parties pour million d'impuretés des aluminiums.

Les points sont représentatifs des échantillons (de bas en haut) : (3 99,9976 %) ; 6 (99,992 %) ; 8 (99,965 %) ; 9 (99,98 %)

leurs teneurs étant toujours sensiblement dans le même rapport. En particulier, nous avons remarqué (tableau IX) l'influence déterminante des impuretés Fe, Cu et Si.

Cependant, pour les aluminiums les plus purs (1 et 2 purifiés par la méthode de la zone fondue), les analyses deviennent très délicates et imprécises (la teneur en silicium, par exemple, est connue à ± 30 ou 50 % près) et le chiffre donné par la résistance résiduelle est très utile pour compléter les résultats donnés par l'analyse chimique.

E. — VARIATION DE LA « RÉSISTANCE IDÉALE » AVEC LA PURETÉ DE L'ALUMINIUM

Nous avons constaté que la « résistance idéale » est de la forme $\frac{R_i}{R_0} = KT^\alpha$, où α est constant et K variable. La « résistance idéale » est la composante de la résistance due à l'agitation thermique.

α voisin de 3,1 est très éloigné de la valeur théorique 5 prévue par BLOCH [19]. La théorie de BLOCH a en effet été établie pour des métaux monovalents et n'est vérifiée que pour certains (Li, Na, Cu, Ag, Au) dans un intervalle appréciable de température. Pour le potassium, VAN DEN BERG [24] n'observe la proportionnalité à T^5 qu'entre 3 et 7° K. Des mesures entre 4 et 14° K seraient donc nécessaires dans le cas de l'aluminium pour vérifier si α reste le même en dessous de 14° K. Il est probable que α reste constant, car la température caractéristique de l'aluminium est très élevée (390° K) et 20° K est relativement une très basse température [la température caractéristique du potassium est faible (100° K)]. Les expérimentateurs précédents trouvent également que la puissance α de la température pour l'aluminium en dessous de 20° K est plus faible que 5 [25] et [26].

La figure 22 montre que le coefficient K de la loi $\frac{R_i}{R_0} = KT^{3,1}$ varie avec l'état de pureté. Ceci indique que la loi de MATTHIESSEN n'est valable qu'en première approximation et que la « résistance idéale » trouvée n'est pas la résistance du métal « idéal » exempt d'impuretés et d'imperfections. Les droites de la figure 22 représentant les fonctions :

$$\log \left(\frac{R_i}{R_0} \right) = 3,1 \log T + \log K$$

sont parallèles mais non confondues.

Nous pensons que ces variations du coefficient K sont effectivement dues à une influence de l'état de pureté sur la composante de la résistance liée à l'agitation thermique. En effet, une variation de la résistance résiduelle avec la température est peu probable, elle n'a été observée que pour des métaux moins purs que les nôtres et à des températures inférieures à 2° K [27], [28] et [29]. L'existence d'une composante supplémentaire de la résistance (composante due au transport du courant électrique par le réseau) n'est pas non plus à envisager [30] et [31].

Les mesures de conductibilité sur nos aluminiums, dont les titres varient entre 99,999 % et 99,965 %, nous ont permis d'établir une relation entre le coefficient K et la résistance résiduelle $\frac{R_r}{R_0}$, qui définit l'état de pureté (fig. 25) ; on a :

$$K = 4,5 \cdot 10^{-7} \left(\frac{R_r}{R_0} \right)^{1/3}.$$

Ainsi, pour les aluminiums que nous avons étudiés, c'est-à-dire pour :

$$14^\circ \text{ K} \leq T \leq 20,4^\circ \text{ K}$$

et pour :

$$1,5 \cdot 10^{-4} < \frac{R_r}{R_0} < 5 \cdot 10^{-3},$$

on peut écrire :

$$(1) \quad \frac{R_T}{R_0} = \frac{R_r}{R_0} + 4,5 \cdot 10^{-7} \left(\frac{R_r}{R_0} \right)^{1/3} T^{3,1}.$$

$\frac{R_T}{R_0}$: rapport des résistances de l'aluminium à la température $T^\circ K$ et à la température ordinaire ;

$\frac{R_r}{R_0}$: rapport de la résistance résiduelle et de la résistance à température ordinaire.

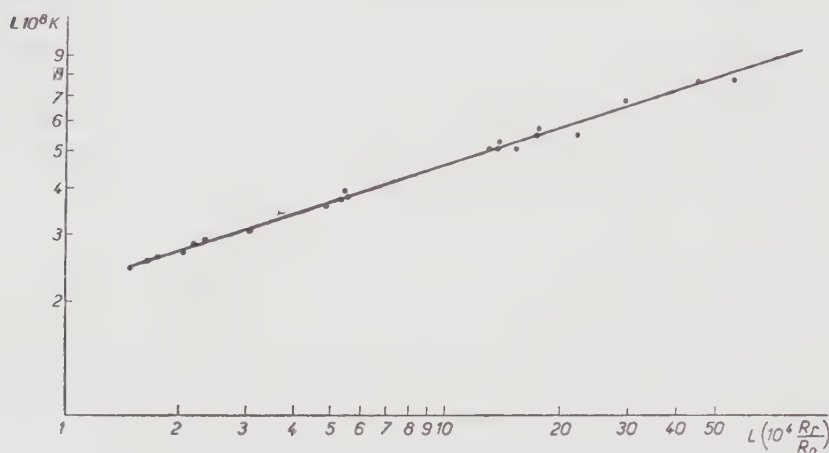


Fig. 25. — Variations du logarithme du coefficient K de la loi $\frac{R_T}{R_0} = KT^{3,1}$ en fonction de $L \left(10^4 \frac{R_r}{R_0} \right)$.
La résistance résiduelle R_r définit ici l'état de pureté des échantillons d'aluminium mesurés

En résumé, nous avons, au cours de ce chapitre, étudié la résistance à basse température d'aluminiums parfaitement recristallisés en fonction de l'état de pureté. Le classement que nous avons établi est le même que celui du tableau d'analyse. L'étude de l'influence des impuretés fondamentales sur la résistance résiduelle nous a permis de calculer une valeur de la résistance résiduelle pour les aluminiums dont on connaît bien les analyses ; celle-ci est très proche de la valeur mesurée. Nous avons observé que la composante de la résistance due à l'agitation thermique est proportionnelle à $T^{3,1}$ (T est la température absolue) ; le coefficient de proportionnalité varie avec l'état de pureté.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE LA CONDUCTIBILITÉ A BASSE TEMPÉRATURE D'ÉCHANTILLONS DE FER DE HAUTE PURETÉ

Nous avons vu dans les chapitres précédents que les mesures de conductibilité électrique à basse température ont permis de classer les aluminiums de haute pureté. Nous avons tâché de définir un critère de pureté équivalent pour le fer. Les résultats, moins bons que pour l'aluminium, ont été néanmoins positifs.

Nous étudions d'abord les conditions de traitement thermique permettant d'obtenir la conductibilité maximum pour un fer de pureté donnée, puis la variation de la conductibilité avec la température entre 14 et 20,4 ° K. Ce sont des recuits de quatre heures sous un courant d'hydrogène pur et à la température de 950° C qui donnent la meilleure conductibilité pour un fer donné.

A. --- DÉTERMINATION DES CONDITIONS OPTIMUM DE TRAITEMENT THERMIQUE POUR OBTENIR LA CONDUCTIBILITÉ MAXIMUM

Nous avons recuit des fils de 43/100 mm de diamètre pendant quatre heures à différentes températures et nous avons mesuré la conductibilité à 20,4° K (hydrogène liquide). Les courbes de la *figure 26* portent en ordonnées le rapport des résistances $C = \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$ de chaque échantillon, et en abscisses la température du recuit de quatre heures sous un courant d'hydrogène pur.

L'hydrogène est préparé par électrolyse d'une solution de soude à 15 %. A sa sortie du bac à électrolyse, il passe dans un compte-bulles à acide sulfurique, puis sur de la tournure de cuivre et de l'amiante platinée chauffée à 800° qui catalyse la formation d'eau. Cette eau est fixée sur de l'actigel ; un tube rempli de potasse solide arrête les traces de gaz carbonique. L'hydrogène passe dans un second four contenant de l'amiante platinée et du cuivre, puis à nouveau dans des tubes contenant de l'actigel. De l'anhydride phosphorique fixe les dernières traces de vapeur d'eau. Un four contenant des copeaux de fer pur à 250° se trouve ensuite sur le passage de l'hydrogène. On détecte ainsi le mauvais fonctionnement de l'appareil quand le fer s'oxyde. Enfin, un piège immergé dans de l'azote liquide est aménagé juste avant l'entrée du tube laboratoire, dans lequel on place avant l'échantillon un morceau de fer pur, dit « fer de garde », qui fixe en priorité les traces d'impuretés restant encore dans l'hydrogène.

Les fils étaient préparés en découpant de fines bandes dans des plaquettes de 2 mm d'épaisseur environ et recuites ensuite quatre heures à 850° C. Le but de ce traitement préliminaire est de rendre le fer malléable et ductile. Les bandes découpées étaient ensuite passées au laminoir à cannelures de diamètres décroissants, de façon à obtenir

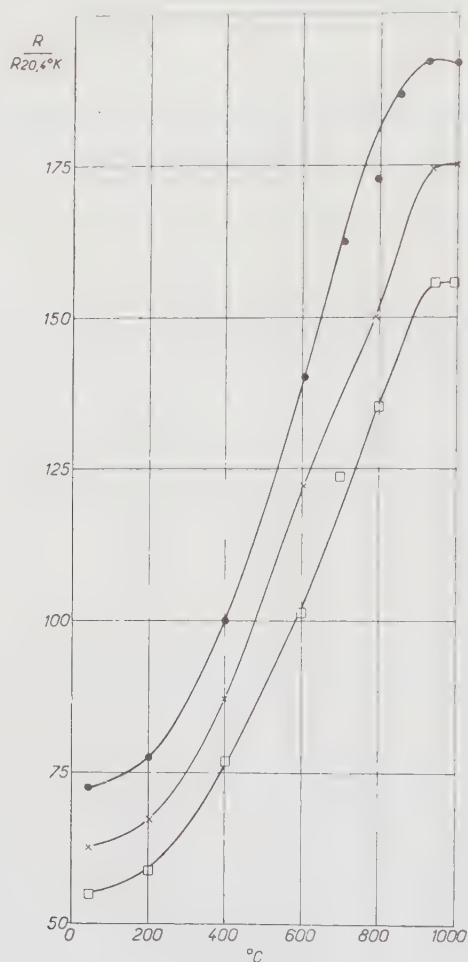


Fig. 26. — Conductivité (mesurée par le rapport $\frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$) de fils de fer purs de trois qualités en fonction de la température d'un recuit de quatre heures sous un courant d'hydrogène pur

De bas en haut, les courbes relatives aux échantillons :

- 1 : fer déposé à partir d'une solution résultant de l'attaque de fer « armeo » par de l'acide chlorhydrique ;
- 2 : fer déposé à partir d'une solution d'attaque de fer obtenu à partir de fer carbonyle pur ;
- 3 : fer déposé électrolytiquement. Matière première : fer « armeo » purifié par une extraction à l'éther.

après passage dans la plus petite une bande grossièrement filiforme qui permet de préparer à la lime l'ébauche entrant dans la première filière. A ce stade de la préparation, nous effectuons un second recuit de quatre heures à 850° C. En effet, sans cette précaution la ductilité du fer n'est pas suffisante pour amener le fil à un diamètre de 43/100 mm.

Les courbes de la *figure 26* montrent que, de même que pour l'aluminium, nous classons les fers par ordre de pureté, avec cependant une moins bonne sensibilité. Nous verrons par la suite que les mesures dans l'hélium liquide n'améliorent pas sensiblement la valeur du critère de pureté.

Même après un recuit à haute température, il reste encore de nombreux défauts dans le métal. Les rapports $\frac{R_0}{R_{20,4^{\circ}K}}$ obtenus sont plus faibles que dans le cas de l'aluminium, et varient très peu d'un fer à l'autre.

Nous avons observé, en discutant les résultats du tableau d'analyse (tabl. II, chap. premier), que la composition en impuretés métalloïdiques reste presque constante après traitement dans l'hydrogène. Elle est de l'ordre de 0,007 % pour la somme des teneurs en oxygène, soufre, carbone et azote. Ces impuretés ont un rayon atomique très éloigné de celui du fer et doivent influencer notablement la résistance résiduelle. Par contre, les impuretés métalliques, dont les teneurs sont très variables d'un fer à l'autre, ont des rayons atomiques très proches de celui du fer. Il serait donc intéressant de disposer d'échantillons dont les teneurs en impuretés métalloïdiques seraient encore plus faibles que celles que nous avons trouvées dans nos fers purs.

Le temps de quatre heures est suffisant à 950° C dans un courant d'hydrogène, pur, pour obtenir le rapport $\frac{R_0}{R_{20,4^{\circ}K}}$ maximum sur des fils de 43/100 mm de diamètre (*fig. 26*). Nous avons essayé d'obtenir des rapports $\frac{R_0}{R_{20,4^{\circ}K}}$ plus élevés, soit en modifiant les conditions de traitement thermique dans l'hydrogène pur électrolytique, soit en utilisant de l'hydrogène provenant de l'évaporation d'hydrogène liquide.

Par des recuits très prolongés à 950° C, nous n'avons pas pu améliorer nos résultats. De même, en refroidissant très lentement l'échantillon après le traitement thermique, les rapports $\frac{R_0}{R_{20,4^{\circ}K}}$ restent inchangés.

En utilisant de l'hydrogène provenant de l'évaporation de l'hydrogène liquide, nous observons une très faible augmentation de conductibilité ; le tableau XI donne les résultats suivants pour un recuit de seize heures à 950° C :

TABEAU XI

$\frac{R_0}{R_{20,4^{\circ}K}}$	Fer I	Fer II	Fer III	
			Premier essai	Deuxième essai
Recuit de seize heures à 950° C dans l'hydrogène électrolytique	156	157	195	180
Recuit de seize heures à 950° C dans l'hydrogène préparé à partir d'hydrogène liquide	157	165	203	189

Deux pièges immergés dans l'hydrogène liquide étaient aménagés sur le passage de l'hydrogène avant l'entrée et après la sortie du tube laboratoire.

Les fils choisis pour chaque qualité de fer, pour l'un et l'autre recuit, sont rigoureusement de même provenance : ce sont des morceaux voisins provenant du même tréfilage. L'utilisation de l'hydrogène purifié ne modifie donc pas notablement nos résultats.

B. — ÉTUDE DE LA VARIATION DE LA RÉSISTANCE AVEC LA TEMPÉRATURE ENTRE 2 ET 20,4° K

On a mesuré aux températures données par l'hélium et l'hydrogène liquides, le rapport $\frac{R_0}{R_T}$ des résistances à la température ordinaire et à la température T° K d'échan-

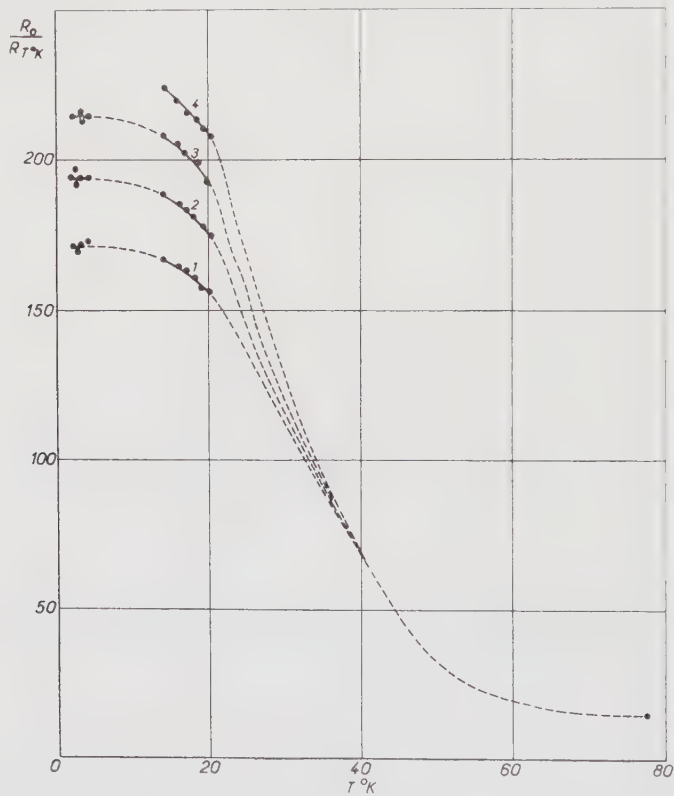


Fig. 27 — Variations du rapport $\frac{R_0}{R_{T^{\circ}K}}$ en fonction de la température de la mesure pour des fers de quatre qualités
De bas en haut les courbes sont relatives aux fers I, II, III et IV dont les modes de préparation sont rappelés ci-après.

Les rapports $\frac{R_0}{R_T}$ n'ont pas été mesurés à la température de l'hélium liquide pour le fer IV

tillons de fer bien recristallisés. Sur les courbes de la *figure 27*, on porte en ordonnées le rapport $\frac{R_0}{R_T}$ et en abscisses la température T° K de la mesure. Pour les fers de quatre qualités, il s'agit de fils recuits quatre heures à 950° C dans un courant d'hydrogène pur électrolytique.

Rappelons que nos fers purs ont été préparés, à partir de solutions ferreuses très pures, par dépôt électrolytique. Pour le fer I, les solutions résultent de l'attaque de fer « armco » par de l'acide chlorhydrique distillé. La matière première pour la préparation du fer II était un fer obtenu à partir de fer carbonyle très pur. Pour le fer III, on a fait subir à du fer « armco » une purification précédant l'électrolyse : on a extrait à l'éther le chlorure ferrique résultant de l'attaque du fer « armco » par l'acide chlorhydrique. Pour le fer IV, la solution électrolysée était obtenue par attaque d'un fer préparé à partir d'un sel purifié par cristallisations.

On voit que les différences ne sont guère plus marquées à la température de 4° K qu'à celle de 20,4° K. A la précision près des mesures, la résistance reste constante entre 2,2° K et 4,2° K. Nous pourrions donc adopter l'inverse de cette valeur constante comme une grandeur proportionnelle à la résistance résiduelle.

Nos mesures montrent que ces fers préparés au laboratoire par un procédé évitant la fusion sont plus purs que ceux qui sont purifiés par des fusions très soignées. En effet, pour les fers préparés par M. FAST [32], le rapport $\frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}$ ne dépasse pas 140, alors que pour nos échantillons, ce rapport varie entre 155 et 210.

C. — VARIATION DE LA COMPOSANTE DE LA RÉSISTANCE DUE A L'AGITATION THERMIQUE ENTRE 14° K ET 20,4° K

On sait que la résistance électrique des métaux de transition est plus forte à température ordinaire que celle des métaux normaux de nombre atomique voisin. Il faut considérer dans les métaux de transition une composante supplémentaire de la résistance due au caractère ferromagnétique du fer. D'après la théorie de WILSON [33], cette composante devient pratiquement nulle aux basses températures.

Nous pourrions donc appliquer la loi de MATTHIESSEN. La courbe $\text{Log } \frac{R_T}{R_0} = f \text{ Log } (T)$ (fig. 28) doit être une droite pour chaque échantillon de fer. Pour les trois fers appelés 1, 2 et 3 du tableau d'analyse (chap. premier), nous trouvons pour la composante de la résistance due à l'agitation thermique :

$$\frac{R_T}{R_0} = K T^\alpha \quad \text{avec} \quad 3,6 < \alpha < 3,8.$$

La résistance des échantillons de fer étudiés peut donc être représentée entre 14 et 20,4° K par :

$$(1) \quad \frac{R_T}{R_0} = \frac{R_r}{R_0} + K T^{3,7}.$$

Fer 1 :

$$\frac{R_T}{R_0} = 5,85 \cdot 10^{-3} - 8,1 \cdot 10^{-9} T^{3,7};$$



Fig. 28. — Courbe en coordonnées logarithmiques :

$$L \left(\frac{R_T}{R_0} \right) = f L (T^\circ K),$$

montrant que R_1 composante de la résistance des fers purs due à l'agitation thermique est, pour la température $T^\circ K$ de la mesure, de la forme $\frac{R_1}{R_0} = K T^{3,7}$

Fer 2 :

$$\frac{R_1}{R_0} = 5,16 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-9} T^{3,7};$$

Fer 3 :

$$\frac{R_T}{R_0} = 4,65 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-9} T^{3,7}.$$

Pour le fer 4, la résistance résiduelle n'a pas été mesurée ; cependant, des mesures entre 14 et 20, 4° K nous ont permis de la calculer en adoptant l'équation (1) ; nous pouvons représenter la résistance entre 14 et 20,4° K par :

$$\frac{R_T}{R_0} = 4,32 \cdot 10^{-3} + 6,9 \cdot 10^{-9} T^{3,7}.$$

Pour l'aluminium, nous avons admis avec succès que les seules perturbations qui restent dans le réseau du métal après un recuit convenable, doivent être considérées comme provoquées par la présence des impuretés. Nous avons pu ainsi établir des relations liant la résistivité à basse température à l'état de pureté. Dans le cas du fer, malgré la pureté remarquable de nos échantillons, nous n'avons pas pu définir un critère de pureté aussi sensible.

Remarquons encore que la valeur du rapport de conductibilité à 78° K (température de l'azote liquide) est de l'ordre de :

$$C = \frac{R_0}{R_{78^\circ K}} = 15,$$

c'est-à-dire plus élevée que pour les aluminiums même très purs. Ceci s'explique par le fait que, déjà à 78° K, la composante supplémentaire de la résistance due au caractère de métal de transition est considérablement diminuée.

La comparaison des résultats de ce chapitre et de ceux qui sont exposés pour l'aluminium est également très utile à un autre point de vue. Les *figures* 22 et 28 montrent que la composante de la résistance due à l'agitation thermique varie d'un échantillon d'aluminium à l'autre, alors qu'elle est la même pour les trois échantillons de fer expérimentés. Ainsi, nous n'avons pu déceler cet effet de l'état de pureté que dans le cas de l'aluminium pour lequel nous disposions d'échantillons à la fois très purs et de pureté très variable.

CONCLUSIONS

Nous avons étudié la résistance électrique à basse température d'échantillons d'aluminium et de fer très purs. Les aluminiums étaient purifiés soit par double électrolyse, soit par la méthode de la zone fondue. Les fers étaient préparés par un procédé électrolytique évitant la fusion. Les mesures de résistance aux températures, données par l'hydrogène et l'hélium liquides, nous ont permis de caractériser l'état de pureté de ces métaux.

On sait que la résistance électrique est la somme de deux composantes. La première, due à l'agitation thermique, qui devient très faible au voisinage du zéro absolu ; la seconde, qui est créée par les défauts du réseau, est indépendante de la température. C'est cette composante qui nous a servi de critère de pureté ; en effet, nous avons opéré aux températures données par l'hélium liquide, sur des échantillons parfaitement recristallisés par suite d'un long recuit, de façon à éviter les perturbations causées par le travail mécanique du métal.

Nous avons utilisé au cours de nos recherches un certain nombre de méthodes analytiques : colorimétrie, polarographie, analyse par les isotopes radio-actifs. Nous avons pu ainsi définir les aluminiums raffinés par double électrolyse au moyen de titres conventionnels provenant de la soustraction de cent des teneurs en certaines impuretés obtenues par les méthodes décrites dans notre exposé. Nous avons, au cours de notre exposé, insisté sur la valeur et l'importance de ces analyses. Les relations quantitatives entre l'état de pureté et la résistance résiduelle des aluminiums n'ont pu être établies que grâce aux résultats qu'elles nous ont fournis.

Nous avons décrit l'appareillage et les techniques utilisées et nous avons donné un exemple de mesure de conductibilité à la température de l'hélium liquide. Nous mesurons le rapport $\frac{R_0}{R_{4,2^\circ \text{K}}}$ des résistances d'un fil d'aluminium à la température ordinaire et à 4,2° K, avec la précision de $\pm 1 \%$.

L'influence des phénomènes de recristallisation sur la conductibilité électrique a été étudiée ensuite. Nous avons vu que, pour un aluminium de pureté donnée, la conductibilité varie entre deux limites : la limite inférieure est indépendante de l'état de pureté, la limite supérieure représente la conductibilité maximum obtenue quand le métal est parfaitement recristallisé. L'étude de la recristallisation nous a amené à observer une purification en sodium dans l'état solide de l'aluminium de titre conventionnel 99,9975%, ainsi qu'un effet spécifique de l'impureté fer sur la conductibilité de l'aluminium de titre conventionnel 99,99% . Le tracé des courbes de recuits isothermes permet de donner une expression de la vitesse de recristallisation, et de calculer une valeur de l'énergie d'activation de ce phénomène.

La loi de MATTHIESSEN exprime que la résistance mesurée à une température T est la somme de deux composantes que l'on appelle « résistance résiduelle » (composante due aux impuretés et imperfections), et « résistance idéale » (composante due à l'agitation thermique). Nous avons étudié l'influence de l'état de pureté sur chacune de ces deux composantes dans le cas de l'aluminium.

La résistance mesurée à la température de l'hélium liquide peut être considérée comme la composante de la résistance due aux impuretés, c'est la résistance résiduelle. Elle est indépendante de la température de la mesure. Chaque atome étranger produit des perturbations dans le réseau du métal ; on peut ainsi définir une composante de la résistance résiduelle relative à une impureté donnée. La somme de ces composantes, établies pour les impuretés fondamentales des aluminiums, constitue une résistance résiduelle calculée en se fondant sur les résultats des analyses chimiques. Pour les aluminiums préparés par double électrolyse, la concordance est bonne avec les résultats des mesures de la résistance résiduelle. Ceci apporte, dans une certaine mesure, la confirmation des résultats des analyses effectuées. L'influence d'une impureté sur la résistance résiduelle paraît d'autant plus forte que le rayon atomique de l'atome étranger est plus éloigné de celui de l'aluminium. Nous pouvons attribuer un titre approximatif, déduit de la mesure de la résistance résiduelle, aux échantillons dont les analyses sont imprécises ou incomplètes.

La résistance idéale est la composante de la résistance due à l'agitation thermique. Elle est obtenue à une température T^0 K en retranchant de la valeur de la résistance mesurée à cette température, la valeur de la résistance mesurée à 4,2° K (température de l'hélium liquide). Elle dépend de la température. La loi de MATTHIESSEN suppose qu'elle représente la résistance du métal « idéal » exempt d'imperfections. La discussion de nos résultats nous a amené à penser que les impuretés agissent non seulement sur la composante de la résistance due aux imperfections statiques (« résistance résiduelle »), mais aussi sur la composante due à l'agitation thermique (« résistance idéale »). Nous avons pu établir ces résultats grâce au fait que nous possédions des aluminiums particulièrement purs ainsi que d'autres échantillons constituant une gamme étendue de pureté.

Nous avons étudié la résistance à basse température de quatre fers très purs. On peut également classer les fers par ordre de pureté ; le critère est beaucoup moins sensible que dans le cas de l'aluminium, nos fers contenant encore de faibles traces d'impuretés métalloïdiques. Nos mesures montrent cependant que les fers obtenus au Laboratoire de Vitry par un procédé évitant la fusion sont plus purs que les fers les meilleurs obtenus jusqu'alors.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE PREMIER

- [1] Ph. ALBERT. — Thèses, Paris (1955). *Ann. de Chimie*, 13^e série 1,827, 1956.
- [2] J. TALBOT. — Thèses, Paris (1955). *Pub. de l'I.R.S.I.D.*, Série A, N° 137, 1956.
- [3] R. GADEAU. — *Ann. Chimie Analytique*, 3^e série, **19**, 64 (1937), Congr. Int. Min. Mét. Géol., Paris (1935).
- [4] F. FAHRAN. — Thèses, Paris (1950).
- [5] HOHN. — *Chem. Anal. Mit der Polarographen*, Berlin (1937).
- [6] Ph. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON. — *C. R.*, **233**, 1108 (1951), et Radioisotope Technique Conference, Oxford, vol. 2 (1951).
- [7] Ph. ALBERT, F. MONTARIOL et M. CARON. — Congrès du Centenaire de l'Aluminium, Paris (1954).
- [8] J. TALBOT, Ph. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON. — *Rev. Mét.*, **50**, 817 (1953).
Ph. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON. — *C. R.*, **236**, 1030 (1953).
- [9] L. MOREAU. — *Rev. Univ. des Mines Liège*, 9^e série, n° 8, 11 (1949).
L. MOREAU, J. TALBOT et J. BOURRAT. — *Rev. Mét.*, **50**, 775 (1953).
- [10] Ph. ALBERT, G. CHAUDRON et P. SUE. — *Bull. Soc. Chim. France* (1953), 20 C 97.

CHAPITRE II

- [11] Mac DONALD et MENDELSON. — *Proc. Roy. Soc.*, London, **A 202**, 103 (1950).
- [12] R. SPÖNDLIN. — *J. Phys. Rad. Fr.*, **14**, 47 (1953).

CHAPITRE III

- [13] M. CARON. — *C. R.*, **236**, 1169 (1953).
- [14] H. CHOSSAT, P. LACOMBE et G. CHAUDRON. — *Rev. Mét.*, **46**, 676 (1949).
- [15] B. NAUTON. — *Rev. Mét.*, **49**, 453 (1952), et Diplôme d'Études Supérieures, Paris (1952).
- [16] J. MONTUELLE et G. CHAUDRON. — *C. R.*, **240**, 1167 (1955).
- [17] J. K. EDGAR. — *Trans A.I.M.E.*, **180**, 225 (1949).

CHAPITRE IV

- [18] W. V. HOUSTON. — *Z. Physik*, **48**, 449 (1928).
- [19] F. BLOCH. — *Z. Physik*, **52**, 555 (1928) ; **59**, 208 (1930).
- [20] E. GRUNEISEN. — *Ann. Physik*, **16**, 530 (1933).
- [21] M. CARON, Ph. ALBERT et G. CHAUDRON. — *C. R.*, **238**, 686 (1954).
- [22] F. MONTARIOL, R. REICH, Ph. ALBERT et G. CHAUDRON. — *C. R.*, **238**, 815 (1954).

- Ph. ALBERT, F. MONTARIOL, R. REICH et G. CHAUDRON. — *Radioisotope Conference*, p. 73, Oxford (1954).
- F. MONTARIOL. — Thèses, Paris (1955).
- [23] L. NORDHEIM. — *Ann. Physik*, **9**, 607 (1931).
- [24] VAN DEN BERG. — *Physica*, **14**, 111 (1948).
- [25] BOORSE et NIEDWODNIOZANSKI. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 153**, 463 (1936).
- [26] ANDREWS, WEBBER et SPOHR. — *Phys. Rev.*, **84**, 994 (1951); *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **26**, 41 (1951).
- [27] DE HAAS et VAN DEN BERG. — *Physica*, **3**, 440 (1936); **4**, 683 (1937).
- [28] MAC DONALD et TEMPLETON. — *Philos. Mag.*, **42**, 432 (1951).
- [29] MENDOZA et THOMAS. — *Philos. Mag.*, **42**, 291 (1951).
- [30] PEIERLS. — *Ann. Phys.*, **4**, 121 (1930).
- [31] P. G. KLEMENS. — *Proc. Phys. Soc.*, **A 64**, 1030 (1951).

CHAPITRE V

- [32] FAST. — *Rev. Technique Philips*, **11**, 245 (1950).
- [33] WILSON. — *Proc. Roy. Soc.*, **167**, 580 (1938).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

EXPOSÉ SUR LES TRAVAUX EXPÉRIMENTAUX ET THÉORIQUES RÉCENTS SUR LA CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE DES MÉTAUX

Vu et approuvé :

Paris, le 26 mai 1956

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

pour le Recteur :

Le Vice-Président de l'Université de Paris,

J. HYPOLYTE.



IMPRIMERIE



IMPRIMERIE